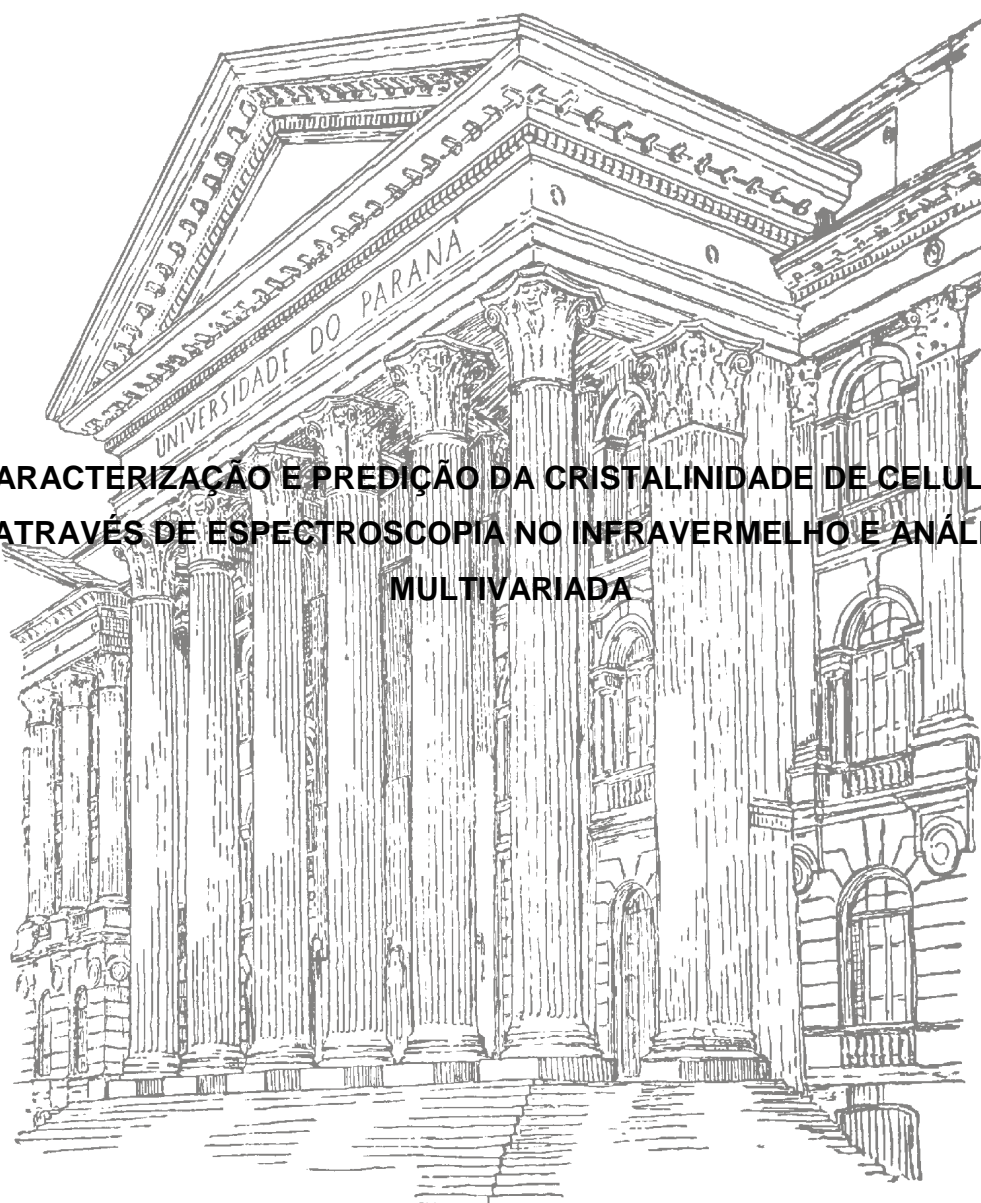


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ELAINE CRISTINA LENGOWSKI

**CARACTERIZAÇÃO E PREDIÇÃO DA CRISTALINIDADE DE CELULOSE
ATRAVÉS DE ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO E ANÁLISE
MULTIVARIADA**



CURITIBA

2012

ELAINE CRISTINA LENGOWSKI

**CARACTERIZAÇÃO E PREDIÇÃO DA CRISTALINIDADE DE CELULOSE
ATRAVÉS DE ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO E ANÁLISE
MULTIVARIADA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal do Setor de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do Título de Mestre em Engenharia Florestal. Área de concentração: Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais

Orientador: Prof^a. Dr^a. Graciela Inês Bolzon de Muñiz

Coorientadores: Prof^a Dr^a. Silvana Nisgoski

Dr. Washington Luiz Esteves Magalhães

CURITIBA

2012

Ficha catalográfica elaborada por Denis Uezu – CRB 1720/PR

Lengowski, Elaine Cristina

Caracterização e predição da cristalinidade de celulose através de espectroscopia no infravermelho e análise multivariada / Elaine Cristina Lengowski. – 2012

73 f. : il.

Orientador: Profª. Drª. Graciela Inês Bolzon de Muñiz

Coorientadores: Profª Drª. Silvana Nisgoski ;

Dr. Washington Luiz Esteves Magalhães

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal.

PARECER DA DEFESA

Engenharia Florestal / Pós-Graduação

Página 1 de 1



Universidade Federal do Paraná
Setor de Ciências Agrárias - Centro de Ciências Florestais e da Madeira
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal

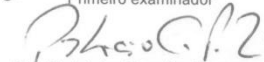
PARECER


Defesa nº. 947

A banca examinadora, instituída pelo colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, do Setor de Ciências Agrárias, da Universidade Federal do Paraná, após arguir o(a) mestrando(a) *Elaine Cristina Lengowski* em relação ao seu trabalho de dissertação intitulado "**CARACTERIZAÇÃO E PREDIÇÃO DA CRISTALINIDADE DE CELULOSE ATRAVÉS DE ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO E ANÁLISE MULTIVARIADA**", é de parecer favorável à **APROVAÇÃO** do(a) acadêmico(a), habilitando-o(a) ao título de *Mestre* em Engenharia Florestal, área de concentração em **TECNOLOGIA E UTILIZAÇÃO DE PRODUTOS FLORESTAIS**.





Dr. Jorge Luiz Colodette
Universidade Federal de Viçosa
Primeiro examinador


Dr. Patricio Peralta Zamora
Universidade Federal do Paraná
Segundo examinador


Dr. Graciele Ines Bolzon de Muniz
Universidade Federal do Paraná
Orientador e presidente da banca examinadora

Curitiba, 25 de outubro de 2012.


Antonio Carlos Batista
Coordenador do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Florestal
Carlos Roberto Sanquetta
Vice-coordenador do curso

Av. Lothário Meissner, 3400 - Jardim Botânico - CAMPUS III - CEP 80210-170 - Curitiba - Paraná
Tel: (41) 360-4212 - Fax: (41) 360-4211 - <http://www.floresta.ufpr.br/pos-graduacao>

AGRADECIMENTOS

Agradecer é antes de tudo reconhecer que nada fazemos sozinhos. É reconhecer aqueles que nos apoiaram e depuseram confiança em nossa capacidade.

A dedicação e o empenho de muitos que fizeram com que esse trabalho fosse concretizado.

Inicialmente quero agradecer a Deus, pela vida e oportunidades. E também porque nos momentos difíceis foi Nele que busquei forças para continuar.

A minha família que sempre me apoiou e manteve um ambiente propício para minha criação e formação humana e social. Em especial aos meus pais, irmãos, avós e minha sobrinha, pois neles tenho o maior exemplo de força e vontade de vencer, motivos pelo qual me mantenho lutando.

A Universidade Federal do Paraná pela oportunidade e disponibilidade dos laboratórios.

A minha orientadora Prof. Dra. Graciela Inês Bolzon de Muñiz pela confiança, orientação, apoio, ensinamentos e ao longo destes anos.

A Prof. Dra. Silvana Nisgoski pela orientação, amizade, apoio, disponibilidade, colaboração e ensinamentos.

Ao pesquisador da EMBRAPA Florestas Dr. Washington Luiz Esteves de Magalhães pela orientação, ensinamentos e apoio no desenvolvimento desse projeto.

A Prof. Dra. Mayara Elita Carneiro pela amizade, incentivo e orientação.

A todos os professores e ao programa de pós graduação em Engenharia Florestal.

Aos colegas de pós graduação, Cláudio Manuel Ismael Afonso, Marina Mieko Nishidate Kumode, Débora Egea, Deise Amaral, Dagma Kratz e em especial, a amiga e irmã de coração Thaís Alves Pereira Gonçalves pelo apoio e amizade.

Aos colegas do Laboratório de Anatomia e Qualidade da Madeira pelo apoio e amizade.

Ao laboratório de Tecnologia da Madeira da EMBRAPA florestas e a sua equipe, em especial a Assistente da Embrapa Florestas a Química Tiélidy Angelina de Moraes de Lima.

Ao laboratório de óptica e Instrumentação de Raios-x e Instrumentação da Universidade Federal do Paraná, especialmente ao professor Dr. Irineu Mazzaro pelos ensinamentos e prestatividade.

Ao laboratório de polpa e papel da Universidade Federal do Paraná, em especial a mestre em química Eliane Silva pelo auxílio.

Aos servidores do Departamento de Tecnologia e Engenharia Florestal e aqueles que direta ou indiretamente participaram da execução deste trabalho.

"Não conheço ninguém que conseguiu realizar seu sonho, sem sacrificar feriados e domingos pelo menos uma centena de vezes. Da mesma forma, se você quiser construir uma relação amigável com seus filhos, terá que se dedicar a isso, superar o cansaço, arrumar tempo para ficar com eles, deixar de lado o orgulho e o comodismo. Se quiser um casamento gratificante, terá que investir tempo, energia e sentimentos nesse objetivo. O sucesso é construído à noite! Durante o dia você faz o que todos fazem. Mas, para obter um resultado diferente da maioria, você tem que ser especial. Se fizer igual a todo mundo, obterá os mesmos resultados. Não se compare à maioria, pois, infelizmente ela não é modelo de sucesso. Se você quiser atingir uma meta especial, terá que estudar no horário em que os outros estão tomando chope com batatas fritas. Terá de planejar, enquanto os outros permanecem à frente da televisão. Terá de trabalhar enquanto os outros tomam sol à beira da piscina. A realização de um sonho depende de dedicação, há muita gente que espera que o sonho se realize por mágica, mas toda mágica é ilusão, e a ilusão não tira ninguém de onde está em verdade à ilusão é combustível dos perdedores, pois...

Quem quer fazer alguma coisa, encontra um MEIO.
Quem não quer fazer nada, encontra uma DESCULPA."

Roberto Shinyashiki.

RESUMO

A celulose é um biopolímero extensamente estudado na humanidade em virtude de ser renovável, inesgotável e devido às suas propriedades químico/físicas adequadas a diversas finalidades. A tendência de aplicação para este tipo de recurso é a adaptação para produtos na ciência e tecnologia, entre outras. O objetivo deste trabalho foi o de investigar a estrutura cristalina da celulose obtida a partir de diferentes métodos de modificação – mecânicos e químicos além de desenvolver método analítico instrumental rápido e não destrutivo para caracterizar e prever sua cristalinidade. A matéria prima foi celulose industrialmente branqueada de *Eucalyptus* sp. As técnicas empregadas para caracterização foram a difração de raios-X, utilizada como técnica convencional de mensuração do índice de cristalinidade (IC), e o FTIR e FTNIR para caracterização e construção de modelos para predição do IC através da calibração multivariada. Através da hidrólise ácida controlada foram obtidas as amostras com IC mais elevado (90%) e houve a formação de celulose II nos tratamentos com ácido na concentração de 64%V/V. O tratamento alcalino também propiciou a formação de celulose II. A desfibrilação mecânica resultou em uma diminuição do IC com uma menor rotação (1000 rpm) e maior número de passes (50) no moinho. Para a moagem em moinho de bolas, houve a diminuição do IC chegando a formação de amostras amorfas. Os modelos elaborados com os espectros coletados nas diferentes amostras produzidas possibilitaram a predição da cristalinidade da celulose independente das características de processamento, tanto pela técnica FTIR como FTNIR.

Palavras-chave: Predição. Índice de cristalinidade. Celulose.

ABSTRACT

Cellulose is a biopolymer widely studied in humanity by virtue of being renewable, inexhaustible and its chemical/physical properties suitable for various purposes. The trend of application for this type of feature is the adaptation for products in science and technology, among others. The objective of this study was to investigate the crystalline structure of cellulose obtained from different modification methods - mechanical and chemical - and develop quick analytical method and nondestructive instrumental to characterize and predict the crystallinity of cellulose. The raw material was industrially bleached pulp from *Eucalyptus* sp. The technique employed to characterization was X-ray diffraction, used as a conventional technique for measuring the crystallinity index (CI), and FTNIR and FTIR for characterization and construction of models for predicting the CI through the multivariate calibration. Through controlled acid hydrolysis the samples were obtained with highest CI (90%) and there was formation of cellulose II in treatments with acid at a 64% V/V. concentration. The alkali treatment also led to the formation of cellulose II. The mechanical defibrillation resulted in a decrease in the IC with a lower speed (1000 rpm) and greater number of passes (50) in the mill. For grinding in a ball mill, there was a decrease in the CI reaching the formation of amorphous samples. The models developed with the spectra collected in different produced samples enabled the prediction of cellulose crystallinity independent of process characteristics, both by FTIR technique as FTNIR.

Keywords: Prediction. Crystallinity index. Cellulose.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 - PRINCIPAIS FORMAS DE OBTENÇÃO DA CELULOSE	22
FIGURA 2 - FORMAS ALFA E BETA DA D-GLICOSE	23
FIGURA 3 - ESTRUTURA MOLECULAR DA CELULOSE MOSTRANDO OS NÚMEROS DE ÁTOMOS DE CARBONO E GRUPOS FUNCIONAIS POR MONÔMERO DO POLÍMERO.....	24
FIGURA 4- ESTRUTURAS DOS CRISTAIS DE CELULOSE IB E CELULOSE II: A) PROJEÇÃO DA CÉLULA UNITÁRIA AO LONGO DO PLANO A-B; B) PROJEÇÃO DA CÉLULA UNITÁRIA PARALELA AO PLANO 100 (CELULOSE I) E AO PLANO 010 (CELULOSE II).....	26
FIGURA 5 -TRANSFORMAÇÃO DA CELULOSE NATIVA EM VÁRIOS ALOMORFOS.....	27
FIGURA 6 - ESQUEMA MOSTRANDO QUE AS REGIÕES AMORFAS DAS FIBRILAS DE CELULOSE SÃO CINETICAMENTE MAIS FAVORÁVEIS A HIDRÓLISE ÁCIDA.....	31
FIGURA 7 - MOINHO DESFIBRILADOR SUPER MASSCOLLOIDER MASUKI SANGYO	34
FIGURA 8 - ILUSTRAÇÃO ESQUEMÁTICA DO INTERIOR DE UM MOINHO DE BOLAS PARA QUATRO DIFERENTES VALORES DA ACELERAÇÃO CENTRÍFUGA (AC). B – ÂNGULO FORMADO ENTRE O PLANO DAS BOLAS INCLINADAS E A HORIZONTAL (<i>ÂNGULO DE CASCATA</i>)	36
FIGURA 9 – FORMATO DOS CORPOS MOEDORES MAIS EMPREGADOS NA MOAGEM EM MOINHO DE BOLAS	37
FIGURA 10 - MATERIAIS DOS CORPOS MOEDORES DO MOINHO DE BOLAS .	37
FIGURA 11 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UM DIFRATÔMETRO NA GEOMETRIA BRAGG-BRENTANO	40
FIGURA 12- ESQUEMA BÁSICO DA DIFRAÇÃO DE RAIOS-X EM UM MATERIAL COM PLANOS CRISTALINOS SEPARADOS POR UMA DISTÂNCIA D.....	41
FIGURA 13 - TRAÇOS DE INTENSIDADE DE DEBYE-SCHERRER PADRÕES DE DIFRAÇÃO CONTRA ÂNGULOS DE VÁRIOS POLIMORFOS DE CELULOSE: CELULOSE NATIVA I, REGENERADA OU MERCERIZADO CELULOSE II, CELULOSE TRATADA COM AMÔNIA E CELULOSE ORIGINAL É I OU II, RESULTANDO EM CELULOSE III1 E CELULOSE III2 E TRATADO TERMICAMENTE CELULOSE IV1 E CELULOSE IV2.....	43
FIGURA 14 - RAIOS- X DE AMOSTRA DE CELULOSE DEMONSTRANDO OS PLANOS CRISTALINOS	44
FIGURA 15 -DIFERENTES FORMAS DE VIBRAÇÕES MOLECULARES DE DEFORMAÇÃO.....	47

FIGURA 16 - A) CARTÃO DE CELULOSE DESINTEGRADA MANUALMENTE; B) LIQUIDIFICADOR WARNING; C) AMOSTRA DE CELULOSES SENDO PROCESSADA; D) POLPA CELULÓSICA DESINTEGRADA EM FORMA DE ALGODÃO.....	52
FIGURA 17 - (A) ASPECTO INICIAL DA CELULOSE DURANTE A HIDRÓLISE; (B) ASPECTO AO FINAL DA HIDRÓLISE	54
FIGURA 18 - (A) PLACA DE AQUECIMENTO; (B) AMOSTRAS NOS REATORES SENDO PROCESSADAS	54
FIGURA 19- MICROPROCESSADOR MASUKO SANGYO- SUPER MASSCOLLOIDER.....	55
FIGURA 20 - A) GIRA MOINHO HORIZONTAL -SERVITECK COM JARRO DE PORCELANA; B) CORPOS MOEDORES DE ZIRCÔNIA; C) CORPOS MOEDORES DE CERÂMICA; D) FRASCO DE POLIPROPILENO COM CORPOS MOEDORES EM SEU INTERIOR; E) AMOSTRA COLETADA APÓS PROCESSAMENTO NO MOINHO	57
FIGURA 21 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DA CELULOSE BRANQUEADA SEM PROCESSAMENTO.....	61
FIGURA 22 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DOS TRATAMENTOS ÁCIDOS NA CELULOSE BRANQUEADA	62
FIGURA 23 – ASPECTO VISUAL DA HIDRÓLISE COM 10 MINUTOS EM AQUECIMENTO NA TEMPERATURA DE 54°C COM ACIDO DE 64%VV (A) E 35%VV (B).....	63
FIGURA 24 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DOS TRATAMENTOS ALCALINOS NA CELULOSE BRANQUEADA	63
FIGURA 25 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DOS TRATAMENTOS DE MICROPROCESSAMENTO NA CELULOSE BRANQUEADA.....	64
FIGURA 26 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DOS TRATAMENTOS DE MOAGEM EM MOINHO DE BOLAS COM CORPOS MOEDORES DE ZIRCÔNIA DA CELULOSE BRANQUEADA	65
FIGURA 27- DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DOS TRATAMENTOS DE MOAGEM EM MOINHO DE BOLAS COM CORPOS MOEDORES DE CERÂMICA DA CELULOSE BRANQUEADA	65
FIGURA 28- DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DO CORPO MOEDOR DE CERÂMICA	66
FIGURA 29 - ESPECTRO FTIR DAS AMOSTRAS DE CELULOSE ORIGINAL.....	68
FIGURA 30- ESPECTROS FTIR DAS AMOSTRAS DE CELULOSE ORIGINAL E COM DIFERENTES TRATAMENTOS PARA VARIAÇÃO DA CRISTALINIDADE.....	70
FIGURA 31- VALORES REAIS E PREVISTOS PARA O MODELO DE CALIBRAÇÃO PLS DA CRISTALINIDADE-FTIR.....	72
FIGURA 32- VALORES REAIS E PREDITOS PARA CALIBRAÇÃO DO MODELO PLS DA CRISTALINIDADE - VALIDAÇÃO INTERNA-FTIR.....	73

FIGURA 33- VALORES REAIS E PREVISTOS PARA O MODELO DE CALIBRAÇÃO PLS DA CRISTALINIDADE COM SELEÇÃO DE AMOSTRAS PARA PREDIÇÃO EXTERNA- FTIR.....	74
FIGURA 34- VALORES REAIS E VALORES PREDITOS PARA CALIBRAÇÃO DO MODELO PLS DA CRISTALINIDADE - VALIDAÇÃO EXTERNA - FTIR	75
FIGURA 35- COEFICIENTES DE REGRESSÃO DO MODELO PLS- FTIR PARA CRISTALINIDADE.....	75
FIGURA 36- VALORES REAIS E PREVISTOS PARA O MODELO DE CALIBRAÇÃO IPLS DA CRISTALINIDADE-FTIR.....	77
FIGURA 37 - VALORES REAIS E PREDITOS PARA CALIBRAÇÃO DO MODELO IPLS DA CRISTALINIDADE - VALIDAÇÃO INTERNA-FTIR.....	77
FIGURA 38- VALORES REAIS E PREVISTOS PARA O MODELO DE CALIBRAÇÃO IPLS DA CRISTALINIDADE COM SELEÇÃO DE AMOSTRAS PARA PREDIÇÃO EXTERNA- FTIR.....	78
FIGURA 39- VALORES REAIS E VALORES PREDITOS PARA CALIBRAÇÃO DO MODELO IPLS DA CRISTALINIDADE - VALIDAÇÃO EXTERNA – FTIR	79
FIGURA 40- COEFICIENTES DE REGRESSÃO DO MODELO IPLS- FTIR PARA CRISTALINIDADE.....	79
FIGURA 41- ESPECTROS FTNIR COM PRÉ-TRATAMENTO DE PRIMEIRA DERIVADA DAS AMOSTRAS DE CELULOSE ORIGINAL E COM DIFERENTES TRATAMENTOS PARA VARIAÇÃO DA CRISTALINIDADE.....	82
FIGURA 42- VALORES REAIS E PREVISTOS PARA O MODELO DE CALIBRAÇÃO PLS DA CRISTALINIDADE-FTNIR	84
FIGURA 43 – VALORES REAIS E PREDITOS PARA CALIBRAÇÃO DO MODELO PLS DA CRISTALINIDADE - VALIDAÇÃO INTERNA-FTNIR..	84
FIGURA 44- VALORES REAIS E PREVISTOS PARA O MODELO DE CALIBRAÇÃO PLS DA CRISTALINIDADE COM SELEÇÃO DE AMOSTRAS PARA PREDIÇÃO EXTERNA- FTNIR	85
FIGURA 45 - VALORES REAIS E PREDITOS PARA CALIBRAÇÃO DO MODELO PLS DA CRISTALINIDADE - VALIDAÇÃO EXTERNA - FTNIR.....	86
FIGURA 46 - COEFICIENTES DE REGRESSÃO DO MODELO PLS- FTNIR PARA CRISTALINIDADE	86
FIGURA 47 - VALORES REAIS E PREVISTOS PARA O MODELO DE CALIBRAÇÃO IPLS DA CRISTALINIDADE-FTNIR	88
FIGURA 48 - VALORES REAIS E PREDITOS PARA CALIBRAÇÃO DO MODELO IPLS DA CRISTALINIDADE - VALIDAÇÃO INTERNA-FTNIR.....	88
FIGURA 49 - VALORES REAIS E PREVISTOS PARA O MODELO DE CALIBRAÇÃO IPLS DA CRISTALINIDADE COM SELEÇÃO DE AMOSTRAS PARA PREDIÇÃO EXTERNA- FTNIR	89

FIGURA 50 - VALORES REAIS E VALORES PREDITOS PARA CALIBRAÇÃO DO MODELO IPLS DA CRISTALINIDADE - VALIDAÇÃO EXTERNA – FTNIR.....	90
FIGURA 51- COEFICIENTES DE REGRESSÃO DO MODELO IPLS– FTNIR PARA CRISTALINIDADE	90

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - ESTRUTURA, DISPOSIÇÃO DAS CADEIAS E ORIGEM PARA OS ALOMORFOS TIPO I E II.....	28
TABELA 2 - ÂNGULOS DIFRAÇÃO DE CELULOSE I, II, III E IV.....	45
TABELA 3 - REGIÕES ESPECTRAIS DO INFRAVERMELHO	45
TABELA 4 - PARÂMETROS DE CONTROLE PARA OBTENÇÃO DOS <i>WISKERS</i> DE CELULOSE	53
TABELA 5 - PARÂMETROS DE CONTROLE PARA OBTENÇÃO DAS MICROFIBRILAS DE CELULOSE	55
TABELA 6 - TEMPO DE MOAGEM NO MOINHO DE BOLAS EM FUNÇÃO DO CORPO MOEDOR.....	56
TABELA 7 - NOMENCLATURA ADOTADA PARA OS TRATAMENTOS	58
TABELA 8 - ÍNDICE DE CRISTALINIDADE PRODUZIDO PELOS DIFERENTES TRATAMENTOS DA CELULOSE	67
TABELA 9 – PRINCIPAIS BANDAS QUE SOFRERAM ALTERAÇÃO COM OS TRATAMENTOS NA CELULOSE	71
TABELA 10- PRINCIPAIS BANDAS QUE INFLUENCIARAM NA PREDIÇÃO DA CRISTALINIDADE NO MODELO CRIADO.....	76
TABELA 11- VALORES PREDITOS PELO MODELO GERADO PELOS ESPECTROS NO FTIR E VALORES MENSURADOS PELO DRX-CONTINUA	80
TABELA 11- VALORES PREDITOS PELO MODELO GERADO PELOS ESPECTROS NO FTIR E VALORES MENSURADOS PELO DRX – CONCLUSÃO	81
TABELA 12- BANDAS REPRESENTATIVAS PARA CONSTRUÇÃO DO MODELO DE PREDIÇÃO DE CRISTALINIDADE PELA ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO- FTNIR.....	87
TABELA 13- VALORES PREDITOS PELO MODELO GERADO PELOS ESPECTROS NO FTIR E VALORES MENSURADOS PELO DRX - CONTINUA	91
TABELA 13- VALORES PREDITOS PELO MODELO GERADO PELOS ESPECTROS NO FTIR E VALORES MENSURADOS PELO DRX – CONCLUSÃO	92

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM - *American Society for Testing and Materials Standard.*

DP - grau de polimerização.

FAR- *Far Infrared.*

FTIR - Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier região do infravermelho médio.

FTNIR - Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier região do infravermelho próximo.

IC- Índice de cristalinidade.

iPLS - Mínimos Quadrados Parciais (do inglês, *Partial Least Squares*), com seleção de faixas espectrais.

MID- Infravermelho Médio (do inglês *Middle Infrared*).

MSC - Correção de Espalhamento de Luz (do inglês, *Multiplicative Scatter Correction*).

NIR - Infravermelho Próximo (do inglês, *Near Infrared*).

PC - Componente Principal (do inglês, *Principal Component*).

PCA - Análise por Componentes Principais (do inglês, *Principal Components Analysis*).

PLS - Mínimos Quadrados Parciais (do inglês, *Partial Least Squares*).

R- Correlação

R² - Coeficiente de correlação.

RMN- Ressonância Magnética Nuclear

RMSE- Erro Médio Quadrático (do inglês, *Root Mean Square Error*).

RPD- Relação Desvio Performance.

RPM- Rotações por minuto.

SEC - Erro Quadrático da Calibração (do inglês, *Square Error of Calibration*).

SECV - Erro Quadrático da Calibração estimado por Validação Cruzada (do inglês, *Square Error of Cross validation*)

SEP - Erro Quadrático da Previsão (do inglês, *Square Error of Prediction*).

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	OBJETIVO GERAL	18
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
2	REVISÃO DE LITERATURA	19
2.1	COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MADEIRA	19
2.2	FONTES DE CELULOSE	21
2.3	A ESTRUTURA QUÍMICA DA CELULOSE	22
2.4	CELULOSE E SEUS ALOMORFOS	25
2.5	MÉTODOS DE MODIFICAÇÃO DO ÍNDICE DE CRISTALINIDADE	29
2.5.1	Hidrólise ácida controlada	29
2.5.2	Tratamento alcalino	32
2.5.3	Desfibrilação mecânica	34
2.5.4	Moinho de bolas	35
2.6	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DA CELULOSE	38
2.6.1	Difração de Raios-X	38
2.6.1.1	Primeiros estudos de Raios-X com a celulose	41
2.6.2	Espectroscopia de infravermelho	45
2.6.2.1	Quimiometria	48
2.6.2.2	Análise Multivariada	49
3.	MATERIAL E MÉTODOS	52
3.1	MATERIAL	52
3.2	MÉTODOS	52
3.2.1	Preparação do material	52
3.2.1.1	Hidrólise ácida controlada	53
3.2.1.2	Tratamento alcalino	55
3.2.1.3	Desfibrilação mecânica	55
3.2.1.4	Moinho de bolas	56
3.2.2	Nomenclatura adotada para os tratamentos	57
3.2.2	Caracterização dos materiais produzidos	59
3.2.3.1	Raios-X e índice de cristalinidade	59
3.2.3.2	Obtenção dos espectros FTIR	59

3.2.3.3 Construção dos modelos de calibração.....	60
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
4.1 OBTENÇÃO DE DIFERENTES GRAUS DE CRISTALINIDADE	61
4.2 ESPECTROS DO INFRAVERMELHO.....	68
4.2.1 Espectros no FTIR	68
4.2.2 Modelos de calibração e validação para previsão da cristalinidade pela técnica FTIR	72
4.2.3 Modelos de calibração e validação para previsão da cristalinidade pela técnica FTIR com seleção de faixas espectrais	76
4.2.4 Espectros no FTNIR	81
4.2.5 Modelos de calibração e validação para previsão da cristalinidade pela técnica FTNIR	84
4.2.6 Modelos de calibração e validação para previsão da cristalinidade pela técnica FTNIR com seleção de faixas espectrais.....	87
5. CONCLUSÃO.....	93
6. RECOMENDAÇÕES	94
7. REFERÊNCIAS	95

1 INTRODUÇÃO

A celulose é o polímero orgânico mais abundante do planeta e o maior componente da biomassa vegetal. Pode ser encontrada na forma pura, como no algodão, mas é comumente encontrada associada à hemicelulose e lignina na parede celular. A celulose tem uma estrutura relativamente simples, sendo formada de monômeros de D-glicose unidos por ligações glicosídicas β -1,4. Apresenta estrutura cristalina e amorfa, em que as fibrilas são unidas por ligações de hidrogênio tanto intra quanto intercadeias. Cada camada adjacente de celulose é ainda unida por forças de van der Waals. Isso resulta em uma fibra compacta, capaz de impedir o acesso de enzimas e até mesmo de moléculas pequenas, como a água. Entretanto além das regiões amorfas, as fibras de celulose apresentam irregularidades, falhas e microporos que aumentam sua superfície de contato, permitindo o acesso de moléculas de água e outras moléculas maiores, como enzimas celulolíticas.

O índice de cristalinidade (IC) é uma propriedade que ajuda na diferenciação e classificação dos polímeros celulósicos. Está associado à reatividade do substrato, e pode ser quantificado pela técnica de difração de raios-X, utilizando-se equações intrínsecas ao tipo de celulose avaliada. Algumas pesquisas vêm sendo efetuadas buscando medir a cristalinidade de forma indireta, sendo através da tecnologia de espectroscopia no infravermelho uma dessas maneiras. Essa técnica já foi estudada visando sua aplicabilidade na predição de propriedades da celulose, tais como a resistência à tração e rasgo na formação de folhas e embalagens para uso industrial, porém ainda não se tem nada fundamentado para predição de cristalinidade e caracterização de diferentes alomorfos.

A celulose hoje é aplicada em diversos campos industriais, em especial na indústria de polpação química, onde a utilização exige uma maior profundidade no conhecimento ultra-estrutural das fibras.

Sabe-se também através de estudos anteriores que a celulose influencia na predição de propriedades mecânicas da madeira através da técnica de infravermelho, mas há uma grande dificuldade ao relacionar o tipo de celulose - cristalina, semicristalina ou amorfa- que influencia nessas propriedades.

A relação entre parâmetros estruturais, tais como cristalinidade de celulose e de propriedades físicas e mecânicas das fibras são aspectos pouco explorados.

A fim de melhor compreender tais relações, métodos e modelos, através de técnicas mais baratas, necessitam ser desenvolvidos para a determinação da estrutura cristalina da celulose.

1.1 OBJETIVO GERAL

Produzir um modelo que possibilite através da espectroscopia de infravermelho caracterizar e prever a cristalinidade da celulose.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Produzir celulose com diferentes graus de cristalinidade e avaliar os métodos de obtenção;
- Medir o índice de cristalinidade através da difratometria de Raios-x;
- Elaborar modelos de predição da cristalinidade por espectroscopia no infravermelho médio e próximo com calibração multivariada.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MADEIRA

A madeira é um material heterogêneo e complexo, apresentando diferentes propriedades anatômicas, físicas e químicas (GULLICHSEN e PAULAPURO, 2000). Os componentes macromoleculares constituintes são a celulose, hemicelulose e lignina, além das substâncias de baixo peso molecular que não fazem parte da estrutura da parede, mas conferem determinadas características à madeira (D'ALMEIDA, 1981).

A estrutura das plantas é formada por paredes celulares primárias e secundárias. Paredes primárias e secundárias diferem no arranjo das cadeias de celulose. A parede secundária é composta por 3 camadas, S1, S2, e S3, sendo que a camada S3 contém um nível mais baixo de celulose, sendo composta principalmente de xilana. Na parede primária as fibras são menos ordenadas e essencialmente compostas de cadeias em todas as direções dentro do plano da parede. Na camada S1 as lamelas muito finas, o arranjo das fibrilas é helicoidal (espiral) pode ser visível como um arranjo cruzado em certas espécies. Na camada S2 as cadeias de celulose são agrupadas em microfibrilas paralelas, dando um arranjo mais denso e alinhadas com o eixo da fibra. Aproximadamente 40-45% da matéria seca da madeira é celulose localizada predominantemente na parede secundária (MANTANIS *et al.*, 1995).

A celulose é um polímero linear de alto peso molecular, constituído por um grande número de unidades de D-glicose, com função estrutural (SJÖSTRÖM, 1981). Representa 35% a 45% de peso seco da madeira (D'ALMEIDA, 1981). Distingui-se analiticamente dos extrativos pela sua insolubilidade em água e solventes orgânicos, das hemiceluloses em soluções alcalinas aquosas e da lignina pela sua relativa resistência a agentes oxidantes e suscetibilidade a hidrólise por ácidos (MORAIS *et al.*, 2005).

O termo hemicelulose designa uma classe de componentes poliméricos com propriedades peculiares, com proporções e teores que variam com a espécie e provavelmente de árvore para árvore. Nas folhosas o teor médio de hemiceluloses é de 20 a 30% e o principal constituinte é D-xilose. Nas coníferas o seu teor é de 15 a

20% sendo o principal constituinte a D-manose e pequenas quantidades da D-xilose (D'ALMEIDA, 1981).

A lignina é um polímero amorfo de composição diferente dos polissacarídeos e altamente irregular em sua estrutura molecular. Localizada principalmente na lamela média e associada com hemiceluloses através de interações físicas e de ligações covalentes (D'ALMEIDA, 1981). É responsável, em parte, pela resistência mecânica das madeiras (WARDROP, 1971, citado por MORAIS *et al.*, 2005). Apresenta uma natureza extremamente complexa devido sua estrutura tridimensional (MIMMS, 1993), por isso tem função de componente estrutural e proporciona à madeira as propriedades de elasticidade e resistência. Estudos recentes com RMN, DFRC em conjunto com espectroscopia de massa, mostram que o grau de polimerização da lignina é baixo, girando em torno de 40 unidades (Ralph, 1999). Compreende 20 a 40% de massa na madeira possui uma cadeia ramificada e se liga quimicamente as hemiceluloses (FENGEL e WEGENER, 1989). A distribuição do total da lignina dentro da estrutura celular gira entre 10-16 % na lamela média, de 9-12% nos cantos das células e 72-82% na parede secundária (SJÖSTRÖM, 1981), sendo que nesta se distribui em 12%, 44% e 9% na S1, S2 e S3 respectivamente (HON e SHIRAIISHI, 2000). A concentração de lignina em relação aos demais componentes é de 0,50-0,60 g/g na lamela média e de 0,23 g/g na parede celular secundária (SJÖSTRÖM, 1981). Na parede secundária, há uma maior concentração nas paredes S1 e S3 (0,25 g/g e 0,28 g/g) em relação a S2 (0,20g/g) (HON e SHIRAIISHI, 2000).

Os extrativos são componentes de baixa ou média massa molecular (GARDNER e HILLIS, 1962). Representam entre 4 a 10% da massa total da madeira seca, sendo que em coníferas se situam na faixa de 5 a 8% e em folhosas de 2 a 4%, variando se conteúdo entre as espécies (D'ALMEIDA, 1981; GULLICHSEN e PAULAPURO, 2000).

Os compostos inorgânicos, ou cinzas, são constituídos principalmente de sulfatos, fosfatos, oxalatos, carbonatos e silicatos de sódio, potássio e magnésio. São os menores constituintes encontrados na madeira e sua concentração total está em torno de 1%.

2.2 FONTES DE CELULOSE

O estudo da química da celulose iniciou em 1838 com Anselme Payen, químico Francês, através de um tratamento de tecidos de plantas com ácido ou amônia e posterior extração com água, álcool e éter. O pesquisador determinou a fórmula molecular, por análise elementar, sendo a sua fórmula empírica conhecida até hoje como $(C_6H_{10}O_5)_n$, que por hidrólise dá origem a unidades estruturais de glicose (PAYEN, 1983).

Após a descoberta da “fibra” denominada celulose por Payen, diversas tentativas foram realizadas para demonstrar seu comportamento e sua estrutura. Entre os anos 1883 a 1990 diversos pesquisadores buscaram entender a estrutura desse polímero, STAUDINGER e HEUER (1930), HERMANS (1946). BRANT e CHRIST (1990).

A elucidação da estrutura polimérica da celulose deu-se pelo trabalho pioneiro de Hermann Staudinger (KLEMM *et al.*, 2005), que através de acetilação e desacetilação, reconheceu que as estruturas não consistiam meramente de uma agregação de unidade D-glicose. Ao contrário, as unidades glicosídicas foram descobertas por estarem ligadas umas às outras covalentemente formando longas cadeias moleculares.

A celulose é um biopolímero utilizado extensamente pela humanidade, seja na sua forma natural ou derivada. Na última década a celulose foi muito estudada pelas áreas tecnológicas, como médicas e alimentícias, devido sua característica renovável, à abundância de material e visando conhecer e melhorar suas propriedades (CIOLACU *et al.*, 2011).

Na FIGURA 1 são ilustradas as quatro rotas diferentes pelas quais a celulose é obtida. Na semente e na polpa do algodão, a celulose está disponível em uma forma quase pura, sendo de 98%. Em contraste, a celulose da madeira forma materiais compostos naturais com a lignina e outros polissacarídeos (hemiceluloses) das quais é, por processos em larga escala, isolada quimicamente, separada e purificada (SILVA FILHO, 2008). Além das plantas, certas bactérias, algas e fungos também produzem celulose. Devido às suas estruturas supramoleculares específicas, estas formas de celulose são frequentemente usadas como substâncias molde para posterior pesquisa em aspectos estruturais, cristalinidade e reatividade, assim como no desenvolvimento de novos materiais e biomateriais. Assim, a

biossíntese da celulose tem sido investigada com detalhes por muitas décadas (KONDO *et al.*, 2001) e faz parte do ciclo de vida de cianobactérias por mais de 3,5 bilhões de anos. A síntese de celulose *in vitro* deve ser adicionalmente destacada com importante desenvolvimento na atualidade (KOBAYASHI *et al.*, 2001).

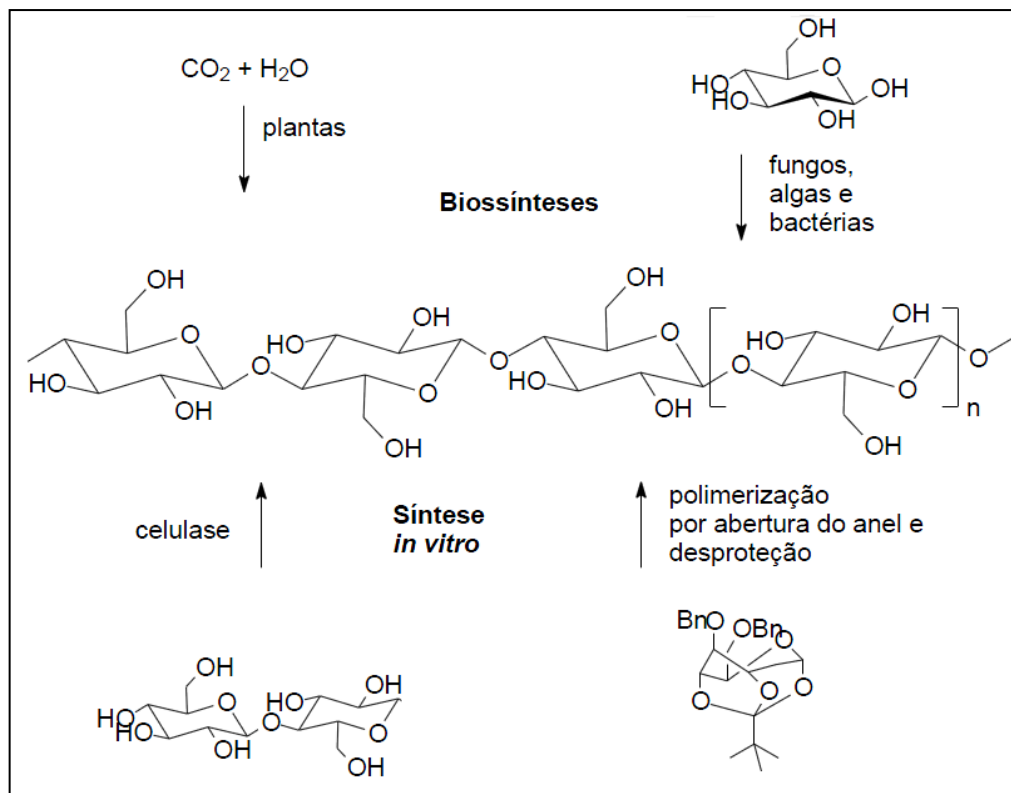


FIGURA 1 - PRINCIPAIS FORMAS DE OBTENÇÃO DA CELULOSE
 FONTE: Silva Filho, 2008

A polpa de madeira continua sendo a mais importante fonte de matéria prima na produção de celulose, grande parte sendo destinada à produção de papel e papelão.

2.3 A ESTRUTURA QUÍMICA DA CELULOSE

Celulose é um polissacarídeo que se apresenta como um polímero de cadeia linear com comprimento suficiente para ser insolúvel em solventes orgânicos, água, ácidos e álcalis diluídos, à temperatura ambiente, consistindo única e exclusivamente de unidades de β - D - anidroglicopiranosose, que se ligam entre si

através dos carbonos 1- 4, possuindo uma estrutura organizada e parcialmente cristalina (SJÖSTRÖM, 1981; GOMEZ, 1985).

A designação D refere-se a à posição do grupo OH à direita do átomo C assimétrico mais distante do grupo aldeído (Dextrógiro), quando acontece o contrário, isto é, o grupo OH encontra-se à esquerda do carbono 5, designa-se como L (Levógiro) (D'ALMEIDA, 1981).

Um carbono (C) assimétrico apresenta átomos ou grupos diferentes em cada uma de suas quatro valências, no caso carbono 5. Os seis átomos de carbono na cadeia são numerados por convenção, começando pelo carbono aldeído (1). Em soluções aquosas a glicose aparece principalmente em formas de anéis fechados do que na forma aldeídica de cadeia aberta (DE MELO, 2007).

Como qualquer outra aldo-hexose, a glicose aldeídica do carbono 1 pode reagir com o grupo hidroxila do carbono 5, formando um anel estável de seis átomos de carbono (semi-acetal). Quando ocorre o fechamento do anel, a molécula apresenta um grupo glicosídico no carbono 1, que é o carbono quiral, podendo apresentar os isômeros alfa e beta . Na FIGURA 2 são representadas as formas alfa e beta da D-glicose. As reações sucessivas entre os grupos hidroxilas do carbono 1 da beta-D-glicose e do carbono 4 de outra molécula são responsáveis pela formação do polímero linear (KENNEDY *et al.*,1985).

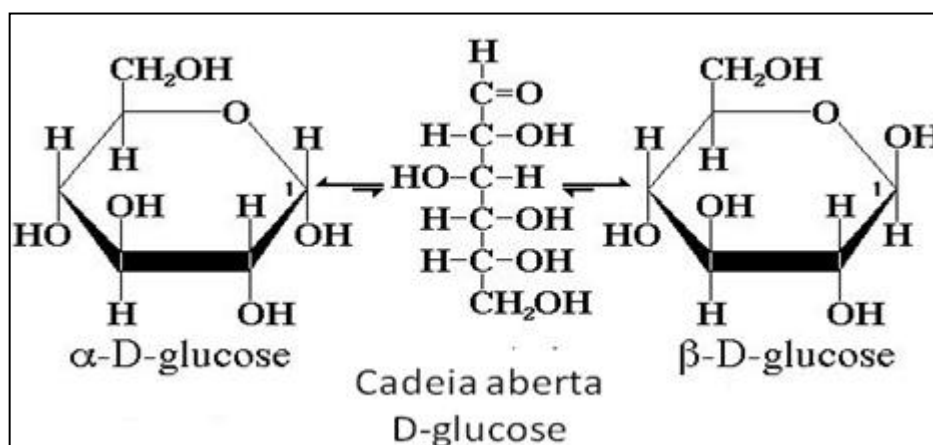


FIGURA 2 - FORMAS ALFA E BETA DA D-GLICOSE
FONTE: D'Almeida, 1981

A FIGURA 3 mostra a estrutura molecular da celulose como um carboidrato polimérico gerado pela repetição da β -D-glucopiranosose, as quais estão covalentemente ligadas através de funções acetais entre o grupo OH equatorial do átomo de carbono-4 (C4) e o átomo de carbono-1 (C1), daí a denominação β -1,4-

glucano, que é, em princípio, a maneira na qual a celulose é biogeneticamente formada. Como resultado, tem-se a celulose como um polímero extenso de cadeia linear com um grande número de grupos hidroxila, sendo três por unidade anidroglicose, sendo esta a unidade central presente na FIGURA 3, numa conformação termodinamicamente preferida, 4C1– ligação entre o carbono 4 e o carbono 1 (DE MELO, 2007).

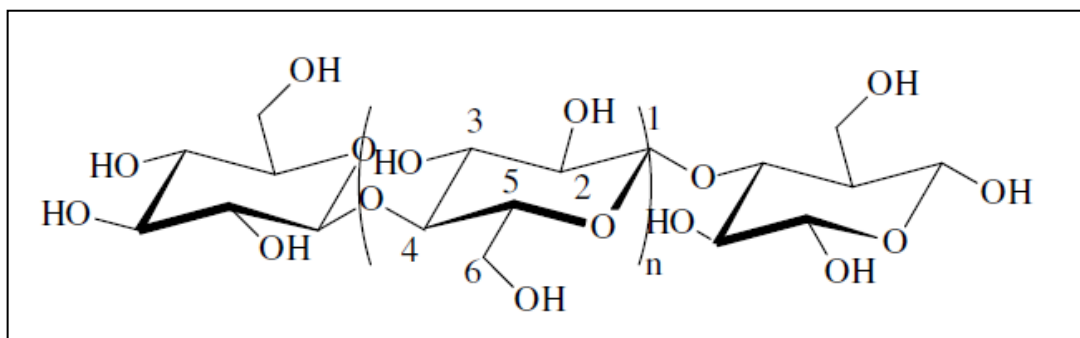


FIGURA 3 - ESTRUTURA MOLECULAR DA CELULOSE MOSTRANDO OS NÚMEROS DE ÁTOMOS DE CARBONO E GRUPOS FUNCIONAIS POR MONÔMERO DO POLÍMERO

FONTE: Silva Filho, 2008

Segundo SILVA FILHO (2008) o comprimento da cadeia de celulose, expresso em número de constituintes anidroglicose e grau de polimerização (DP), varia com a origem e com o tratamento da matéria prima. O DP para celulose varia de 200 a 15000, no caso de celulose nativa (tipo I) os valores são geralmente de 3500 a 12000, para polpa de madeira, de 300 a 1700 unidades; o linter de algodão purificado de 1000 a 300; as fibras regeneradas de celulose contêm de 250 a 500 unidades por cadeia. Através de hidrólises catalisadas por ácido ou pela celulase, a celulose pode ser quantitativamente decomposta em unidades D-glicose, podendo ser considerado como um polímero de anidroglicose. O prefixo anidro se refere à água que é perdida da unidade de glicose durante sua condensação em celulose.

A degradação parcial das cadeias produz celulose pulverizada, substrato da celulose do tipo microcristalina com valores de DP entre 150 e 300. Um glucano -1,4 com a repetição de 20 a 30 unidades fornece todas as propriedades da celulose (KOBAYASHI et al, 2001).

2.4 CELULOSE E SEUS ALOMORFOS

A estrutura hierárquica da celulose, formada pelas redes de ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxilas (FIGURA 3), tem sido tema de intensa pesquisa por mais de 100 anos, marcado com muita controvérsia sobre os resultados e iluminando novas perspectivas (O'SULLIVAN, 1997; ZUGENMAIER, 2001). Os grupos hidroxilas (OH) são responsáveis pelo comportamento físico e químico da celulose, sendo capazes de formar dois tipos de ligações de hidrogênio, em função do seu posicionamento na unidade glucosídica. Existem ligações de hidrogênio entre grupos OH de unidades glicosídicas adjacentes da mesma molécula de celulose, que são ligações intramoleculares, responsáveis por certa rigidez das cadeias unitárias. Também ocorrem ligações entre grupos OH de moléculas adjacentes de celulose, constituindo as chamadas ligações intermoleculares, estas ligações são responsáveis pela formação das estruturas supramoleculares (D'ALMEIDA, 1981).

Os grupos hidroxila da celulose -1,4-glucano estão dispostos nas posições C2 (carbono 2) e C3 (carbono 3), que são secundários e equatoriais assim como C6 (primário). O grupo lateral $-CH_2OH$ está arranjado em uma posição trans-gauche (tg) relativa às ligações O5 – C5 (O5 = oxigênio do anel pirano) e C4 – C5. Como resultado da estrutura supramolecular da celulose, o estado sólido é representado por áreas de alta ordem (cristalina) e baixa ordem (amorfa), que será bastante influenciada pelas ligações de hidrogênio presentes em suas estruturas, sendo estas inter ou intramoleculares. A diferença entre as ligações de hidrogênio formadas será uma das principais influências no grau de polimerização que gerará celulose do tipo I, II, III, IV, com diferentes estruturas cristalinas, microcristalinas e até mesmo amorfa (KADLA e GILBERT, 2000; ZUGENMAIER, 2001).

A proporção entre as regiões cristalina e amorfa, que determina o grau de cristalinidade e as características dimensionais dos domínios cristalinos, é variável. Nas regiões cristalinas existe um arranjo geométrico que se repete nos eixos principais da estrutura – eixos cristalográficos - para formar o volume total do cristal. Em cristalografia, a esse arranjo geométrico dá-se o nome de cela unitária. A célula unitária tem dimensões bem definidas (FIGURA 4). No caso da celulose existem mais de uma forma alomórfica, ou seja, não há uma dimensão única para a célula

unitária (SOUZA LIMA e BORSALI, 2004). A celulose I - celulose nativa – é à base da estrutura cristalina da cela unitária encontrada nas fibras celulósicas.

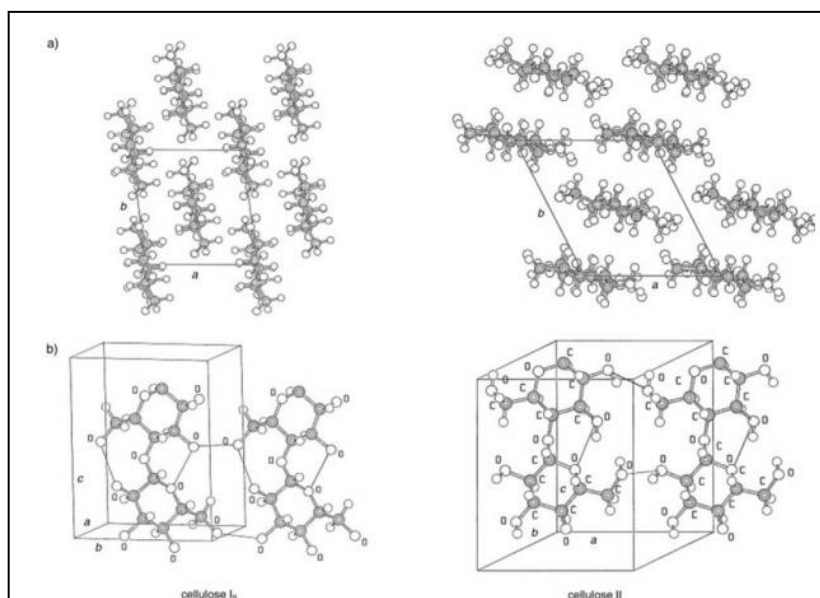


FIGURA 4- ESTRUTURAS DOS CRISTAIS DE CELULOSE IB E CELULOSE II: A) PROJEÇÃO DA CÉLULA UNITÁRIA AO LONGO DO PLANO A-B; B) PROJEÇÃO DA CÉLULA UNITÁRIA PARALELA AO PLANO 100 (CELULOSE I) E AO PLANO 010 (CELULOSE II)

FONTE: de Melo, 2007

Deixando de lado a forma menos estável termodinamicamente, a do tipo I, a celulose pode ocorrer ainda em outras estruturas cristalinas (celulose II, III e IV), das quais a celulose II é a estrutura mais estável e de maior relevância técnica. A celulose II pode ser formada a partir do tratamento da celulose I com hidróxido de sódio aquoso (mercerização), como é feito para a formação de filmes de fibras ou através de tratamento ácido (SILVA FILHO, 2008).

A estrutura monoclinica cristalina com duas cadeias antiparalelas na célula unitária é caracterizada pela específica geometria da cela unitária com específica geometria de célula unitária com um sistema de ligações de hidrogênio (ligações-H) modificado (LANGAN *et al.*, 2001). A alcalinização da celulose é de importância considerável na produção de celulose em escala industrial como método para se aumentar a reatividade (ativação) das subseqüentes reações, assim como para a mercerização do algodão. Dependendo da concentração da solução de lixívia, da temperatura, e do carregamento, é possível converter celulose I em várias outras formas alcalinas cristalinas, cada uma com uma estrutura cristalina diferente (FINK *et al.*, 1995). Todas as formas serão convertidas então em hidrato de celulose

cristalino (celulose aquosa) durante a lavagem e à celulose II através da secagem. Ainda não se entende como o arranjo das cadeias paralelas da celulose I sofre transição ao arranjo antiparalelo da celulose II, sem uma dispersão intermediária das moléculas de celulose. Hoje ainda há poucos relatos sobre estrutura não cristalina aleatória dos segmentos de cadeia da celulose (KLEMM, 2005).

De acordo com o tratamento a que a celulose nativa for submetida - químico e/ou térmico-, há diferentes alterações nas dimensões da cela unitária e, conseqüentemente, na sua estrutura cristalina, o que resulta em diferentes polimorfos da celulose. A FIGURA 5 apresenta de forma simplificada rotas de obtenção de cinco tipos de alomorfos de celulose a partir da celulose nativa, I α e I β : II, III₁, III₂, IV₁ e IV₂.

A TABELA 1 sumariza as informações descritas por KRÄSSIG (1993) para a estrutura e disposição das cadeias dos alomorfos da celulose I e II de acordo com sua origem.

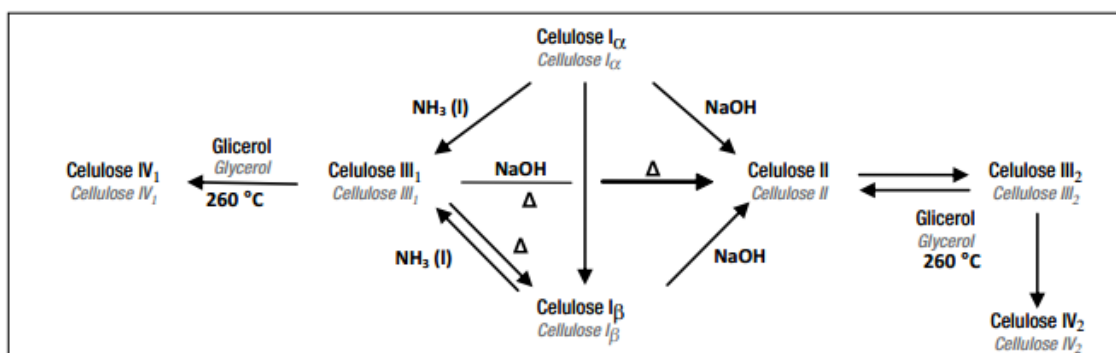


FIGURA 5 - TRANSFORMAÇÃO DA CELULOSE NATIVA EM VÁRIOS ALOMORFOS
 FONTE: Klemm *et al.*, 2002

Nos anos 70, através de estudos de raios-X, concluiu-se que a celulose I era formada por cadeias paralelas de microfibrilas e a celulose II por cadeias antiparalelas. As cadeias paralelas têm os grupos redutor e não-redutor da cadeia de celulose na mesma posição e as cadeias anti-paralelas apresentam os grupos redutor e não redutor da cadeia de celulose localizados de forma alternada. Em suporte desta teoria Okano e Sarko propuseram um esquema de interdigitação em que cadeias com polaridades opostas se misturavam. Desde então as estruturas paralela e anti-paralela das celulose I e celulose II já foram muito estudadas por

diversas técnicas e confirmou-se a veracidade desta teoria (NISHIYAMAN *et al.*, 2000).

Durante a mercerização há uma desorganização da estrutura cristalina da celulose que permite a formação de celulose II (NEVELL e ZERONIAN, 1985). É quando a distância do plano 101 aumenta de 0.61nm para 1.22nm. Nesta transição os anéis de glucopiranosose estão deslocados e alinham-se pelo plano 101. Desta forma os grupos hidroxilo dos carbonos C-2 e C-6 estão livres entre os planos 101, alargados, prontos para reagir (RIECKMANN, 2006).

TABELA 1- ESTRUTURA, DISPOSIÇÃO DAS CADEIAS E ORIGEM PARA OS ALOMORFOS TIPO I E II

Alomorfo	Estrutura	Disposição das cadeias	Origem
Celulose Ia	Tricíclica	Paralela	Alga <i>Valonia</i>
Celulose Ib	Monocíclica	Paralela	Algodão, rami e madeira
Celulose II	Monocíclica	Antiparalela	Celulose mercerizada

FONTE: Krässig, 1993

A reatividade da celulose é governada pela sua estrutura química e física (D'ALMEIDA, 1981). Em qualquer reação química, a acessibilidade das moléculas de celulose para o reagente é extremamente importante para que ocorra a modificação da estrutura (CIOLACU, 2011).

A maioria dos reagentes, enzimas, água e demais substâncias reativas penetra inicialmente nas regiões amorfas e na superfície das regiões cristalinas, deixando as regiões intracristalinas intactas. Sendo assim muitas vezes é utilizada amostras de celulose amorfa para tentar compreender o comportamento da região cristalina. KLEMM *et al.*, (1998), ZUGENMAIER (2008), CIOLACU e POPA, (2005) e CIOLACU *et al.*, (2006), estudaram o comportamento térmico, químico e até mesmo mecânico dessa região.

O grau de cristalinidade e a orientação dos domínios cristalino e amorfo nas fibras de celulose, tanto sintéticas ou naturais, afetam as propriedades mecânicas (CHANZY *et al.*, 1990; IYER *et al.*, 1991; HU e HSIEH, 2001).

2.5 MÉTODOS DE MODIFICAÇÃO DO ÍNDICE DE CRISTALINIDADE

As microfibrilas de celulose podem ser obtidas de diversas fontes, como a polpa da madeira e o algodão (TANIGUCHI e OKAMURA, 1998 citado por SPENCE *et al.*, 2011). Dentre as diversas formas de obtenção tem-se o homogeneizador de alta pressão (TURBAK *et al.*, 1983; HERRICK *et al.*, 1983; PÄÄKKÖ *et al.*, 2007; STELTE e SANADI, 2009), microfluidização (ZIMMERMAN *et al.*, 2004; HENRRIKSSON *et al.*, 2008), amassador de dupla rosca (LEE *et al.*, 2004), desfibrilação (HENRRIKSSON *et al.*, 2008; TANIGUCHI e OKUMURA, 1998; IWAMOTO *et al.*, 2005) moinho de bolas (TERAMOTO *et al.*, 2008) e agitação mecânica (CHERIAN *et al.*, 2008). Além disso, uma combinação de processos tais como refino (STELTE e SANADI, 2009; NAKAGAITO e YANO, 2008), *cryocrushing* (maceração a baixa temperatura) (DUFRESNE *et al.*, 1997; CHAKRABORTY, 2005), tratamento enzimático (PÄÄKKÖ *et al.*, 2007; HENRRIKSSON *et al.*, 2008; LEE *et al.*, 2009; TERAMOTO *et al.*, 2008), ultra-som (ZHAO *et al.*, 2007) e hidrólise ácida (BONDESON *et al.*, 2006) têm sido estudados para produzir celulose microcristalina com um rendimento elevado.

Cada um desses processos apresenta suas peculiaridades, produzindo microfibrilas com diâmetro na faixa de 1-10nm (SPENCE *et al.*, 2011).

2.5.1 Hidrólise ácida controlada

Nanocristais de celulose, também reportados na literatura como *whiskers*, nanofibras, cristalitos ou cristais de celulose, são os domínios cristalinos de fibras celulósicas isolados por meio de hidrólise ácida, e são assim chamados devido às suas características físicas de rigidez, de espessura e de comprimento (SOUZA LIMA e BORSALI, 2004).

Os principais processos de isolamento dos *whiskers* são químicos, com emprego de ácidos fortes e se apoiam no fato de que as regiões cristalinas são insolúveis em ácidos nas condições em que estes são empregados. Isso se deve à

inacessibilidade que as mesmas apresentam pela elevada organização das moléculas de celulose na sua nanoestrutura. Por outro lado, a desorganização natural das moléculas nas regiões amorfas favorece a acessibilidade dos ácidos e consequentemente a hidrólise das cadeias de celulose presentes nestas regiões. Assim, o isolamento dos *whiskers* é facilitado pela cinética de hidrólise mais rápida apresentada pelas regiões amorfas em relação às regiões cristalinas (SAMIR *et al.*, 2005)

O processo para isolamento dos *whiskers* a partir de matérias primas celulósicas consiste de várias etapas, tendo início no pré-tratamento da matéria prima, passando pela hidrólise e podendo chegar à filtração da suspensão obtida (SILVA e D'ALMEIDA, 2005).

No pré-tratamento o material é classificado e purificado, caso necessário. BECK-CANDANEDO *et al.* (2005) adotaram a moagem das fibras de conífera e folhosa no moinho Wiley, seguida por classificação em peneira de 200 *mesh* como etapa de pré tratamento antes da hidrólise. Por outro lado, HABIBI *et al.* (2007 e 2008) pré trataram fibras de rami com solução de soda 2% por 2 h, com o objetivo de purificar o material antes da hidrólise com ácido.

Na hidrólise ácida são preservados os domínios cristalinos (FIGURA 6). Após esta ocorre a lavagem por centrifugação, diálise da suspensão até neutralidade, dispersão dos *whiskers* de celulose e filtração da suspensão. EDGAR e GRAY (2003) realizaram a lavagem até atingir pH maior que um para o sobrenadante. Por outro lado, BRAUN *et al.* (2008) centrifugaram a suspensão a 10.000 rpm por 3 minutos para remoção do ácido. Nesse caso, o material foi ressuspenso em água destilada por duas vezes e centrifugado com a mesma rotação por 10 min. A neutralização é realizada através da diálise, em que a suspensão no interior da membrana alcança pHs em torno de 2 a 2,7, segundo os estudos de EDGAR e GRAY (2003). A dispersão do material é realizada através do tratamento da suspensão com ultrassom (JEAN *et al.*, 2008; PODSIADLO *et al.*, 2005).

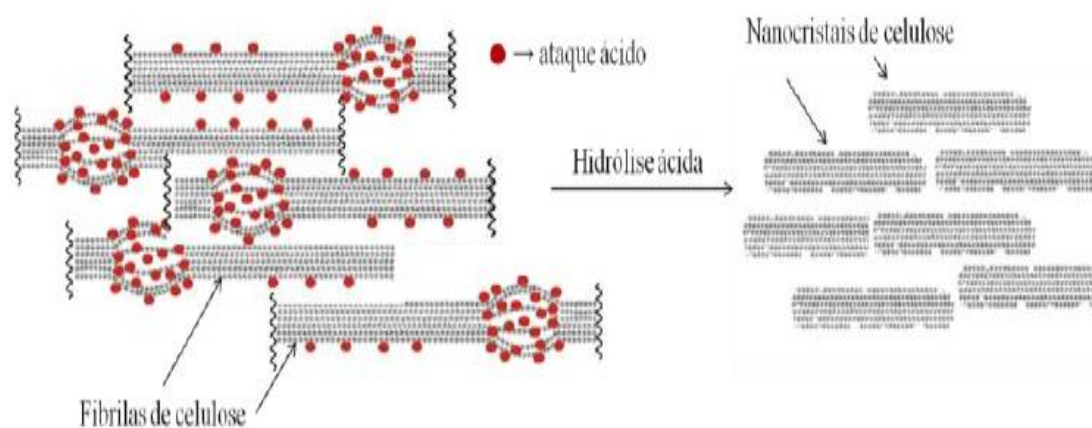


FIGURA 6 - ESQUEMA MOSTRANDO QUE AS REGIÕES AMORFAS DAS FIBRILAS DE CELULOSE SÃO CINETICAMENTE MAIS FAVORÁVEIS A HIDRÓLISE ÁCIDA

FONTE: Podsiadlo, 2005

Na hidrólise ácida podem ser utilizados os ácidos sulfúrico e clorídrico. As hidrólises com ácido sulfúrico deixam a superfície com cargas negativas, o que facilita a dispersão das mesmas com água. Já com ácido clorídrico, a superfície fica neutra, o que dificulta a dispersão dos *whiskers* formados. As variáveis encontradas na literatura consultada para as condições de hidrólise são: concentração do ácido, tempo, temperatura e a relação ácido/matéria prima.

Em estudos para polpa branqueada e celulose microcristalina, as concentrações mais comuns encontradas na literatura, no caso do ácido sulfúrico, são 64% p/p (BECK-CANDANEDO *et al.*, 2005; EDGAR e GRAY, 2003; BRAUN, 2008; PODSIADLO *et al.*, 2005; CRANSTON *et al.*, 2006) e 65% p/p (HABIBI *et al.*, 2007-2008; ELAZZOUI-HAFRAOUI *et al.*, 2008; BRAUN, 2008; ARAKI *et al.*, 1998).

Em relação ao tempo de hidrólise, valores que vão desde 10 minutos (ARAKI *et al.*, 1998) até 13 horas (ELAZZOUI-HAFRAOUI *et al.*, 2008) foram encontrados. Entretanto, variações entre 30 a 60 minutos foram mais comuns (HABIBI *et al.*, 2007-2008; ELAZZOUI-HAFRAOUI *et al.*, 2008; BRAUN *et al.*, 2008; JEAN *et al.*, 2008; PODSIADLO *et al.*, 2005; CRANSTON *et al.*, 2006). Considerando a relação ácido/matéria prima, os valores encontrados na literatura consultada variam entre 10 mL/g (EDGAR e GRAY, 2003; ARAKI *et al.*, 1998) até 20 mL/g (PODSIADLO *et al.*, 2005) para a hidrólise com ácido sulfúrico. No caso de ácido clorídrico, ARAKI *et al.* (1998), usaram 35 mL/g para a mesma relação.

ELAZZOUI-HAFRAOUI *et al.* (2008), isolaram *whiskers* de línter para estudar o efeito da temperatura. Foi realizada hidrólise com ácido sulfúrico 65% em

quatro níveis diferentes: 45°C, 54°C, 63°C e 72°C, com tempo de reação fixo de 30 minutos. Após a hidrólise, a suspensão obtida foi lavada por centrifugação e dialisada até à neutralidade com água destilada, dispersa por sonificação durante 4 minutos e filtrada em membrana de nitrato de celulose com o objetivo de eliminar o residual de eletrólito. Considerando o efeito da temperatura, esses autores encontraram que houve redução do tamanho dos *whiskers* com o aumento da temperatura de hidrólise.

O efeito do tempo de reação e da relação ácido/polpa de madeira nas propriedades e no comportamento da suspensão de *whiskers*, obtidas por hidrólise com ácido sulfúrico, foi estudado por BECK-CANDANEDO *et al.* (2005), que, semelhante ao que foi verificado por DONG *et al.* (1998), observaram que *whiskers* mais curtos com menor variabilidade no comprimento foram obtidos em tempos mais longos de reação.

BECK-CANDANEDO *et al.* (2005) também verificaram que o aumento da relação ácido/polpa conduz a *whiskers* com dimensões reduzidas.

A celulose cristalina possui diversas aplicabilidades, sendo utilizada como um aditivo para fármacos, alimentos, cosméticos, como fibra dietética na área alimentícia, como reforço em materiais nanocompósitos (DUFRESE, 2003), para melhoria das propriedades ópticas em papéis de segurança (SAMIR *et al.*, 2005) e para melhoria da resistência mecânica de filmes polieletrólitos de baixa espessura em baterias de lítio, em medicina (HUBBE e ROJAS, 2008). No caso da aplicação como reforço, quanto maior a cristalinidade, maior é a propriedade mecânica (elasticidade) transferida ao compósito.

2.5.2 Tratamento alcalino

Durante o tratamento, o álcali é visto como um agente de inchamento onde o álcali age indiretamente com a água sendo um agente de quebra (KOSARIC e VARDAR-SUKAN, 2001). Pelo inchaço da celulose, a superfície é aumentada proporcionando maior abertura da estrutura para a água a migrar para dentro do material. Uma vez dentro, a água rompe a ligação de hidrogênio entre a hemicelulose e a lignina- carboidrato (BALAT *et al.*, 2008). O efeito do tratamento

alcalino é influenciado pela concentração do álcali, as soluções concentradas alcalinas (14-18% de NaOH, p.e.) a celulose I pode ser convertida em celulose II, que possui uma célula unitária mais inclinada. A celulose II apresenta uma maior densidade de pontes de hidrogênio intermoleculares, devido à disposição das cadeias na célula unitária, e é termodinamicamente mais estável, pelo que a passagem de celulose I a celulose II é praticamente irreversível (SJÖSTRÖM,1981; KRÄSSIG,1993). Além da transformação da celulose em tipo II, há a diminuição da cristalinidade, do grau de polimerização e a desestruturação da lignina (TAHERZADEH e KARIMI, 2008; SJÖSTRÖM, 1981). Com uma concentração mais baixa do álcali, ocorre a remoção de lignina e hemiceluloses, ocorrendo um aumento no índice de cristalinidade.

A formação de celulose tipo II é interessante na produção de etanol a partir da madeira, já que os açúcares desse tipo de celulose estão mais acessíveis para aumentar a taxa da hidrólise enzimática (digestibilidade), e os rendimentos de açúcares fermentáveis a partir da celulose ou da hemicelulose.

Os principais reagentes utilizados para pré-tratamento alcalino são hidróxido de sódio, amônia, etileno diamina (DETROY *et al.*, 1981) e hidróxido de cálcio. O efeito dessas bases no tratamento depende da quantidade de lignina presente nos materiais (MC MILLIAN, 1994).

Os tratamentos alcalinos vêm sendo estudados em larga escala para a produção de etanol a partir de biomassa, devido à remoção dos principais agentes que impedem o ataque enzimático durante a hidrólise enzimática. CHEN *et al.* (2007), relatam correlações entre digestibilidade enzimática e três fatores estruturais: lignina, cristalinidade e grupos acetil. A conclusão foi que: (1) alta deslignificação é suficiente para se obter alta digestibilidade independentemente da cristalinidade e dos grupos acetil, (2) deslignificação e desacetilação removem barreiras paralelas para a hidrólise enzimática e (3) a cristalinidade afeta significativamente as primeiras etapas da hidrólise, mas tem um efeito menor na quantidade de açúcar gerada. A remoção da lignina aumenta a efetividade da enzima eliminando sítios de adsorção que não são produtivos e aumentando o acesso para celulose e hemicelulose.

2.5.3 Desfibrilação mecânica

As microfibrilas consistem principalmente de celulose cristalina, que são ligadas umas a outras por pequenas regiões amorfas (WANG e SAIN, 2007). É um material uniforme e altamente cristalino (YANO *et al.*, 2007). As microfibrilas produzidas por desfibrilação mecânica geram uma desintegração da parede celular (HENRIKSSON *et al.*, 2008) que modifica as propriedades estruturais e da superfície (YANO e NAGAYTO, 2004) além da sua dimensão.

Durante a desfibrilação mecânica as fibras são forçadas através de uma abertura entre um disco de pedra rotativo e um disco de pedra estático. Esses discos têm explosões e sulcos que em contato com as fibrilas geram a sua desintegração (NAKAGAITO e YANO 2004, citado por SPENCE *et al.*, 2011). Esse processo de desintegração geralmente demanda de vários ciclos (ZIMMERMANN *et al.*, 2004). A FIGURA 7 exemplifica o funcionamento de um moinho de desfibrilamento mecânico da celulose.



FIGURA 7 – MOINHO DESFIBRILADOR SUPER MASSCOLLOIDER MASUKI SANGYO

FONTE: Spence, 2011 adaptado pela autora

O material a ser processado geralmente apresenta concentrações baixas em peso seco de amostra, UETANI e YANO (2010) trabalharam com concentrações de fibra de 0,1, 0,4, 0,7, 1,1, e 1,5% em peso e processadas nas velocidades de 5000, 10000 e 37000 rpm (velocidade máxima) no misturador com um motor de ABS-BU, Mix Vita e um CAC90B X-TREME 2 L garrafa, Waring e teor de fibras de 0,7% em peso passaram um tempo através de um moinho (MSKA6-3, MASUKO SANGYOU) com dois discos de pedra a 1500 rpm para amostras referência.

Durante esse processo de desfibrilação, o grau de polimerização e o índice de cristalinidade diminuem de forma semelhante, com o aumento do número de passagens através do moinho. A diminuição da cristalinidade da celulose altera as propriedades mecânicas, diminuindo a resistência à tração e do módulo de elasticidade e aumento do alongamento das fibras (IWAMOTO *et al.*, 2007; UETANI e YANO, 2010).

Como principal aplicação desse material encontra-se sua incorporação na produção de papel (IOELOVICH, 2010; HASSAN *et al.*, 2011; POTULSKI, 2011; LUU *et al.*, 2011) visando aumento de propriedades físico-mecânicas, menor absorção de água e melhor qualidade de impressão. Também é empregado na produção de compósitos, como reforço aumentando a adesão (WANG *et al.*, 2006; GAGNON, *et al.*, 2010; YANO e NAGAYTO, 2004).

2.5.4 Moinho de bolas

O objetivo de qualquer processo de moagem é a diminuição do tamanho das partículas de um material sólido, tendo em vista o aumento da superfície específica para melhorar a velocidade de reação de determinada matéria prima (por exemplo, durante a queima), misturar de um modo mais uniforme vários materiais (durante o processo de preparação de uma pasta) e permitir a obtenção de um pó com as características ideais de utilização (RIBEIRO e ABRANTES, 2001).

De um modo geral, o rendimento da moagem é influenciado pelas características da própria matéria-prima:

- dimensão e forma inicial das partículas;
- dureza do material (resistência à compressão, ao choque e à abrasão);
- estrutura homogênea ou heterogênea;
- umidade ou higroscopicidade;
- sensibilidade à variação da temperatura;
- tendência à aglomeração.

A moagem neste tipo de moinhos pode ser a seco ou úmido e o processo pode ser contínuo ou intermitente, embora o mais comum na indústria cerâmica seja a moagem descontínua e a úmido. Estes moinhos são constituídos por um cilindro

oco, de metal, com um eixo na posição horizontal sobre o qual é posto em movimento de rotação. No seu interior, rolam os corpos moedores em conjunto com o material a serem moídos (RIBEIRO e ABRANTES, 2001).

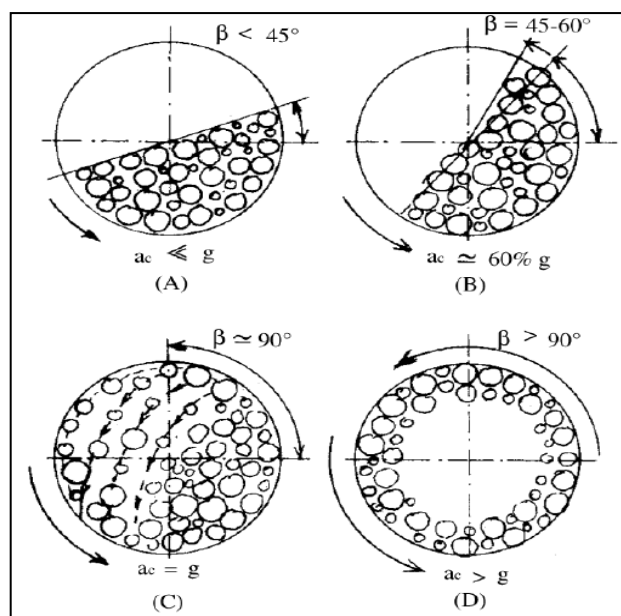


FIGURA 8 - ILUSTRAÇÃO ESQUEMÁTICA DO INTERIOR DE UM MOINHO DE BOLAS PARA QUATRO DIFERENTES VALORES DA ACELERAÇÃO CENTRÍFUGA (a_c). β – ÂNGULO FORMADO ENTRE O PLANO DAS BOLAS INCLINADAS E A HORIZONTAL (ÂNGULO DE CASCATA)
 FONTE: Ferrari, 1985

A FIGURA 8 ilustra quatro diferentes situações, em termos de velocidade de rotação do moinho, determinando diferentes rendimentos de moagem (FERRARI, 1985). Em (A) a aceleração centrífuga (a_c) é muito inferior à aceleração da gravidade (g), o que origina um ângulo formado pelas bolas (β) inferior a 45° e, conseqüentemente, um baixo grau de moagem.

Em (C) o ângulo β é aproximadamente igual a 90° , a partir do qual se atinge a velocidade crítica e deixa de haver moagem ($\beta > 90^\circ$, situação D).

Em (B) as bolas elevam-se até um ângulo de $45-60^\circ$, relativamente à horizontal, e rolam em cascata até à zona inferior do moinho promovendo um bom grau moagem. No entanto, devido à grande quantidade de bolas, a sua queda não é livre e não ocorre para todas ao mesmo tempo: as das camadas mais internas têm menor força centrífuga e caem antes das que se situam nas camadas mais externas. De todos estes movimentos (queda das bolas mais periféricas e rolamento das mais centrais umas sobre as outras) deriva a ação de moagem por choque,

esmagamento, corte e atrito dos materiais que se encontram misturados com os corpos moedores (FONSECA, 1983).

O material a ser moído deve encher, ou exceder ligeiramente, o espaço vazio entre as bolas. A quantidade de bolas necessária para uma moagem em condições ótimas é de 50-55% da capacidade líquida do moinho.

Os corpos moedores mais frequentemente empregados no setor mineral são cilindros, *cylpebs* e bolas (Figura 9), podendo ser usados entre-eixos ou fragmentos do próprio mineral a ser moído (ALVES, 2006). Os principais materiais que constituem os corpos moedores são o aço, a cerâmica e a zircônia (FIGURA 10).

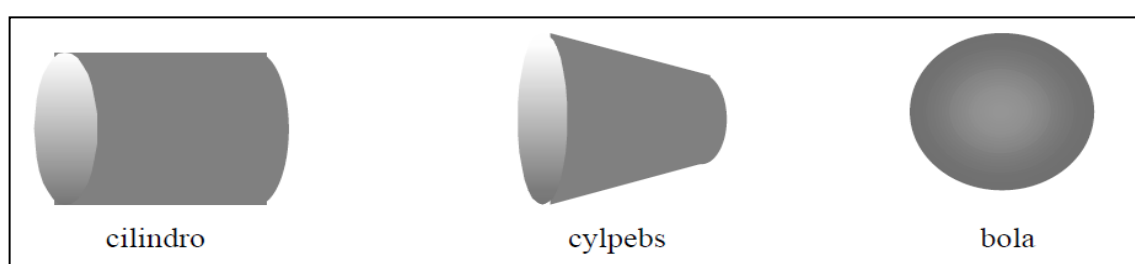


FIGURA 9 – FORMATO DOS CORPOS MOEDORES MAIS EMPREGADOS NA MOAGEM EM MOINHO DE BOLAS
 FONTE: Alves, 2006



FIGURA 10 - MATERIAIS DOS CORPOS MOEDORES DO MOINHO DE BOLAS
 FONTE: Rodrigues, 2010

A celulose processada por moinho de bolas pode ser utilizada para produção de compósitos (TERAMOTO *et al.*, 2008) como reforço e vem sendo estudada como uma forma de pré tratamento para produção de etanol. Para a produção de etanol, a moagem tem como objetivo reduzir o tamanho das partículas e aumentar a área superficial. As vantagens deste método é que não origina subprodutos e promove aumento do rendimento hidrolítico. Contudo, ele não é economicamente viável por

envolver alta demanda de energia para a trituração dos materiais que constituem as matérias-primas (HENDRIKS e ZEEMAN, 2009).

2.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DA CELULOSE

A celulose vem sendo pesquisada por diversos métodos e técnicas desde sua descoberta devido à complexidade de sua estrutura (SARKO, 1987).

O progresso no entendimento da estrutura da celulose esteve ligado à introdução e contínuo desenvolvimento de métodos de análise, tais como difração de raios X, microscopia eletrônica, espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{13}C de alta resolução para sólidos e análise de difração de nêutrons. Uma análise detalhada e a modelagem de vários níveis de estruturas da celulose é essencial para procedimentos de reações sintéticas e para o controle da estrutura formada, além das propriedades dos produtos químicos baseados em celulose, feitos pelo homem (DE MELO, 2007).

Entre as técnicas utilizadas estão a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) (MARCHESSAULT e LIANG, 1962), polarização cruzada/ângulo de rotação em RMN (EARL e VANDERHART, 1981; HORII *et al.*, 1982, 1987a, 1987b; DUDLEY *et al.*, 1983; ATALLA e VANDERHART, 1989), difração, espectroscopia Raman (ATALLA e VANDERHART, 1989), microscopia eletrônica de varredura (FENGEL e STOLL, 1989), microscopia de força atômica (HANLEY *et al.*, 1992; KUUTTI *et al.*, 1995), microscopia eletrônica de transmissão (PURZ *et al.*, 1995), microscopia de varredura por tunelamento (FROMMER, 1992).

2.6.1 Difração de Raios-X

A difração pode ser definida como um fenômeno de espalhamento de radiação eletromagnética por um arranjo periódico de centros de espalhamento, com espaçamento da mesma ordem de magnitude do comprimento de onda da radiação incidente (SMITH, 1981).

Um feixe de raios-X ao ser difratado por uma amostra contém informações sobre os tipos de átomos que constituem o material, arranjo atômico e geometria cristalina.

A utilização de difração de raios-X para determinar o grau de cristalinidade de polímeros foi intensivamente estudada durante a década de 1960, principalmente através de trabalhos de Ruland, Farrow e Wakellin. W. Ruland foi o responsável pelo desenvolvimento de toda base de cálculo necessária para interpretação do fenômeno de espalhamento de raios-X por estruturas cristalinas e a sua utilização quantitativa. O método de Ruland e todos os aperfeiçoamentos posteriores aplicavam uma relação simples entre as áreas dos picos cristalinos e o halo amorfo de um diagrama de raios-X. A EQUAÇÃO 1 descreve a relação descrita por Ruland:

$$\%C = \frac{I_c}{(I_c + KI_a)} \times 100 \quad \text{EQUAÇÃO 1}$$

Onde %C é a fração cristalina, I_c é o resultado da integração dos picos de difração; I_a é o resultado da integração do halo amorfo; e K é uma constante de proporcionalidade característica de cada polímero.

Os difratômetros de raios-X, foram desenvolvidos entre 1950 e 1960, sendo automatizados em 1980 (BISH e POST, 1989). Estes equipamentos apresentam muitas vantagens, como: rapidez e precisão na coleta de dados por um detetor de raios X e facilidade na preparação e posicionamento das amostras. A geometria mais utilizada para os difratômetros é a de Bragg-Brentano, onde um feixe de radiação monocromática incide em uma amostra na forma de pó compactado, rotacionada em um ângulo θ , enquanto os dados são coletados por um detector que se move em 2θ .

O padrão de difração obtido por contagens de um detector é um gráfico da intensidade, medida em contagens por segundo, em função da posição angular. A posição angular do feixe difratado depende dos espaçamentos entre os planos de átomos na amostra e do comprimento de onda da radiação. A posição das linhas de difração contém dados para identificação de fases, determinação do parâmetro de célula, mudanças de fase (polimorfismo) e os valores da distância interplanar (d) (SMITH, 1981).

Um esquema simplificado do funcionamento de um difratômetro é mostrado na FIGURA 11.

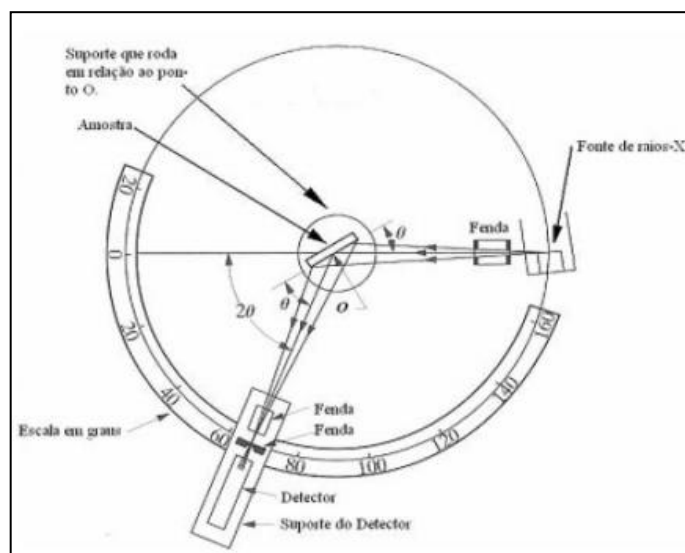


FIGURA 11 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UM DIFRATÔMETRO NA GEOMETRIA BRAGG-BRENTANO
 Fonte: Smith, 1981

Os raios-X são gerados através da colisão de um feixe de elétrons acelerados por uma diferença de potencial em direção a um metal, frequentemente chamado de alvo. Ao colidir, a formação dos raios-X se dá por dois mecanismos: primeiro, a desaceleração das partículas carregadas gera radiação, cujo comprimento de onda forma a parte contínua do espectro. Segundo, devido à interação dos elétrons com o material do alvo, que promovem transições eletrônicas que produzem fótons característicos destas transições, emitindo raios-X, específicos do elemento que compõe o alvo.

Vários materiais podem servir como alvo, como por exemplo, cobre, molibdênio, cobalto e cromo. Nesse estudo o alvo utilizado foi o alvo de cobre, que gera uma linha $\lambda \alpha$ intensa de comprimento de onda de 1,5418 Å.

Quando o feixe de raios-X incide num sólido, há espalhamento em todas as direções e as ondas que estão em fase interferem de maneira construtiva e difratam pela rede cristalina do material, trazendo informações sobre a orientação cristalográfica e o tamanho dos cristalitos. A FIGURA 12 mostra um esquema básico de um feixe de raios-X que difrata ao incidir em um sólido que possui estrutura cristalina bem definida.

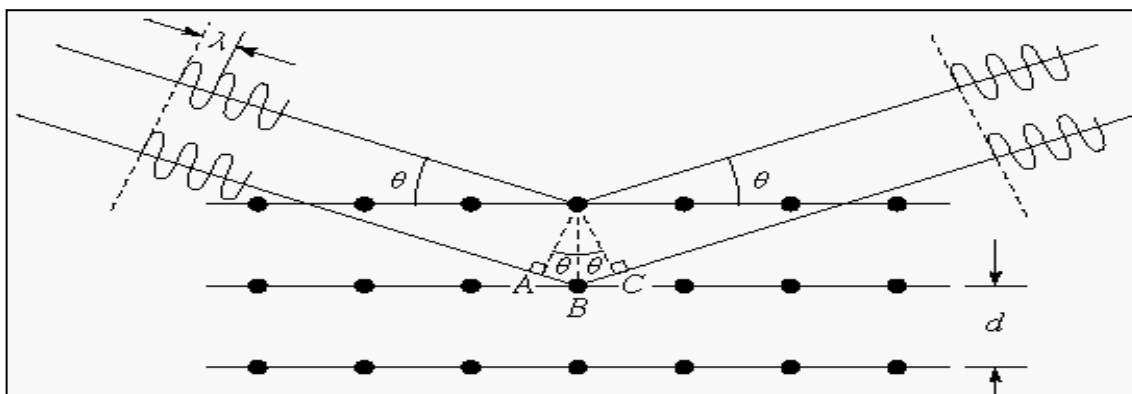


FIGURA 12- ESQUEMA BÁSICO DA DIFRAÇÃO DE RAIOS-X EM UM MATERIAL COM PLANOS CRISTALINOS SEPARADOS POR UMA DISTÂNCIA D

Fonte: Smith, 1981

O feixe de raios-X incidente possui comprimento de onda λ e faz um ângulo θ em relação à superfície do sólido. Para que haja a interferência construtiva a diferença entre o caminho dos feixes, que incidem em planos cristalinos paralelos e adjacentes diferentes dispostos a uma distancia λ , deve ser múltiplo do comprimento de onda. Esta condição geométrica é conhecida como lei de Bragg, e pode ser escrita como:

$$2\lambda \text{ sen } \theta = \lambda n$$

EQUAÇÃO 2

Experimentalmente, na difratometria é realizada uma medida do ângulo formado entre o feixe incidente e o difratado (2θ) em função da intensidade do feixe difratado.

Outras formas de calcular a cristalinidade além do método descrito por Ruland também podem ser utilizadas.

Uma das técnicas consiste em utilizar referências externas, porém nesse caso é necessário a construção de uma curva de calibração com pelo menos 2 padrões, uma referência totalmente amorfa e a outra totalmente cristalina. Amostras macroscópicas totalmente cristalinas não são viáveis em sistemas poliméricos, mas amostras totalmente amorfas são. Elas podem ser preparadas, por exemplo, por moagem criogênica (moinho de bolas) no caso de polímeros com temperaturas de transição vítrea muito baixa. O impacto da moagem irá causar a diminuição do tamanho de partícula e também a amorfização (destruição dos cristais por processo não térmico) da amostra (CANEVAROLO JR., 2004).

Outro método de cálculo foi desenvolvido por SEGAL *et al.* (1959) no qual o percentual de celulose cristalina (%C) é determinada pela diferença da intensidade entre o pico de maior intensidade (I_{c+a}) e o pico de menor intensidade (I_a), sendo o pico de maior intensidade o pico cristalino e o de menor a porção amorfa, seguindo a equação (HENG e KOO,2001; WANG *et al.*, 2006; GÜMÜŞKAYA e USTA, 2006):

$$\%C = \frac{(I_{c+a} - I_a)}{I_{c+a}} \times 100 \quad \text{EQUAÇÃO 3}$$

2.6.1.1 Primeiros estudos de raios-X com a celulose

A determinação da estrutura da celulose por raios-X desempenhou um papel importante no começo da ciência dos polímeros e do conceito de moléculas de cadeia longa. O progresso da investigação estrutural e o seu impacto pode ser avaliada e estudada em determinados estágios deste desenvolvimento (ZUGENMAIER, 2008).

Os primeiros resultados encontrados através da difração de raios-X foi a orientação dos cristalitos nas fibras de celulose de bambu e cânhamo, sem dados estruturais detalhados (NISHIKAWA e ONO 1913; NISHIKAWA, 1914). SCHERRER (1918), aplicando a técnica hoje denominada de diagrama de Debye-Scherrer, realizou uma investigação mais aprofundada, chegando a conclusão da existência de uma estrutura amorfa na celulose. Independentemente, HERZOG e JANCKE (1920a) e SCHERRER (1920), observaram um padrão de interferência a partir de celulose em pó e celulose nativa a partir de um filme fundido a partir de viscose e concluíram que uma estrutura cristalina estava presente associada com a parte amorfa. Padrões de fibra foram obtidos por irradiação de feixes de fibras de várias fontes nativas com equipamento monocromático de raios-X por HERZOG e JANCKE (1920b) e HERZOG *et al.* (1920). Celulose nativa de diferentes fontes, incluindo madeira, apresentou o mesmo padrão, isto é, a mesma estrutura contendo cristalitos ou microfibrilas de celulose. O conceito de micelas foi introduzido no final de 1920 (HERMANN *et al.*,1930), com partes amorfas e cristalinas ao longo das cadeias.

SUGIYAMA *et al.* (1990), propuseram por difração de elétrons, que a celulose nativa I consiste em duas células unitárias, um arranjo com duas cadeias,

$I\beta$ monocíclica e um tricíclica $I\alpha$, vindo a comprovação em 1991 (SUGIYAMA *et al.*,1991) através da microdifração na fibra de *Microdictyon tenuius*. HERZOG e JANCKE (1920a, b) observaram através da difração de raios-x que a celulose apresentava duas formas de cristalinidade que na época foram chamadas de celulose nativa e celulose mercerizada ou regenerada que hoje são denominadas de celulose I e II. HESS e TROGUS (1935) e BARRY *et al.* (1936), obtiveram e caracterizaram por raios-x, celulose III após o tratamento de celulose I com amônia seca. HESS e KISSIG (1941), estabeleceram o padrão de raios-X de celulose IV depois de alta temperatura de tratamento de celulose III. Uma vez que a celulose III e celulose IV podem ser obtidas a partir de celulose I e II como materiais de partida, os resultados obtidos na época pela análise radiográfica Debye-Scherrer estão demonstrados na FIGURA 13.

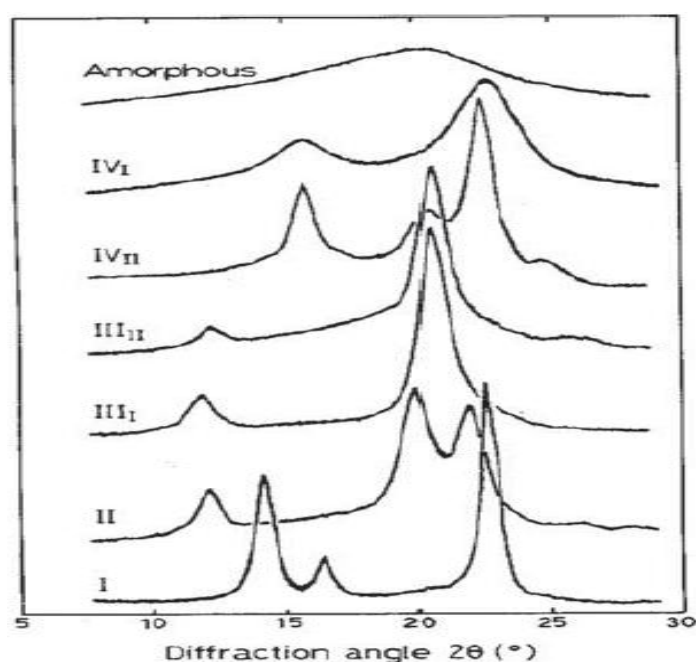


FIGURA 13 - TRAÇOS DE INTENSIDADE DE DEBYE-SCHERRER PADRÕES DE DIFRAÇÃO CONTRA ÂNGULOS DE VÁRIOS POLIMORFOS DE CELULOSE: CELULOSE NATIVA I, REGENERADA OU MERCERIZADO CELULOSE II, CELULOSE TRATADA COM AMÔNIA E CELULOSE ORIGINAL É I OU II, RESULTANDO EM CELULOSE III1 E CELULOSE III2 E TRATADO TERMICAMENTE CELULOSE IV1 E CELULOSE IV2
FONTE: Zugenmaier, 2001

Sabe-se agora que a celulose nativa é constituída por duas famílias, uma com $I\alpha$ rico em conteúdo de estrutura (celulose, algas bacteriana) e uma com $I\beta$ rica

em teor de estrutura (animal, planta superior de celulose, por exemplo, rami), sendo I β termodinamicamente mais estável. A longa cadeia com arranjo paralelo foi confirmada por análises atuais de raios-X, por estudos de modelação e por evidência direta, e pode-se esperar que apenas a estrutura fina tem algum espaço para melhorias (ZUGENMAIER, 2008).

Os planos cristalinos da unidade espacial da celulose são representados por picos de diferentes intensidades no difratograma de raios-x (FIGURA 14). A celulose tipo I apresenta difrações próximas aos seguintes ângulos de difração 2θ : 23° (plano 002), 21° (plano 021), 17° (plano 101) e 15° (plano 101). Para a celulose II: 23° (plano 002) e 20° (plano 101) e 13° (plano 101), que muitas vezes pode ficar obscura devido ao ruído. O erro da técnica para mensuração da cristalinidade da celulose gira em torno de 9% (TASKER *et al.* 1994).

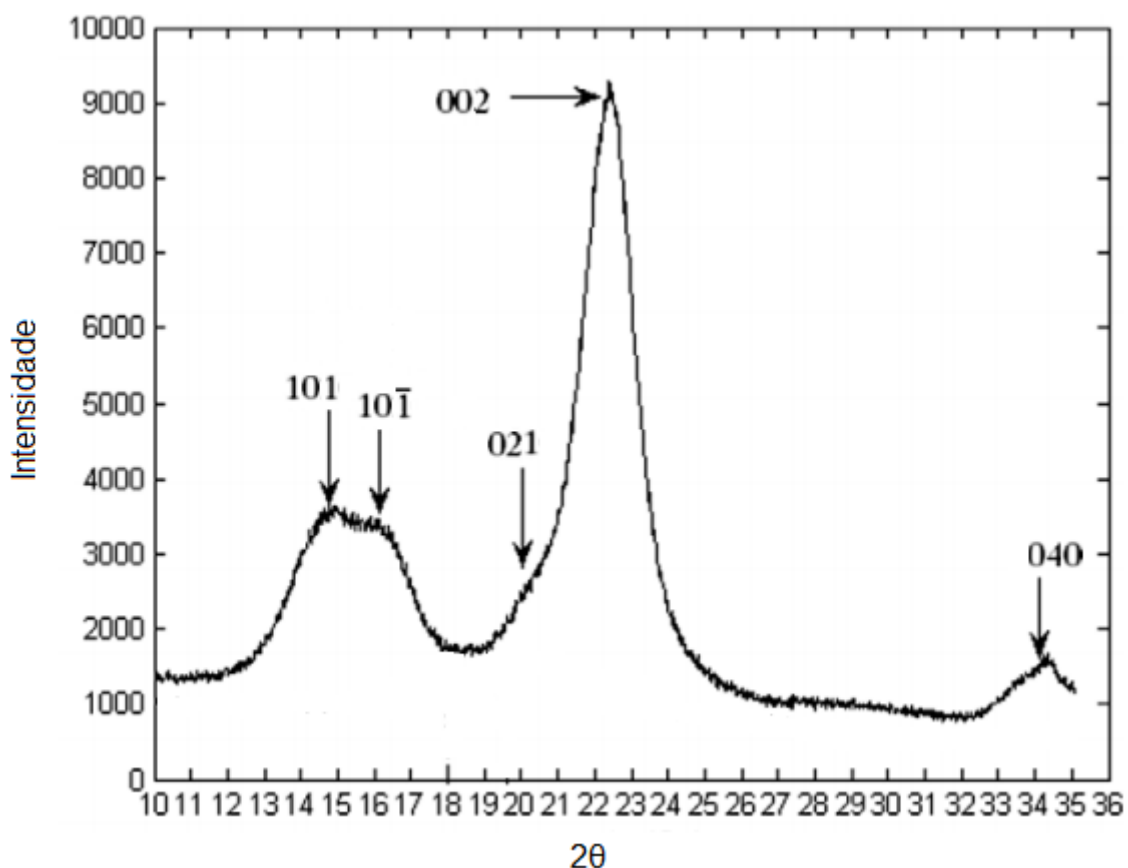


FIGURA 14. RAIOS- X DE AMOSTRA DE CELULOSE DEMONSTRANDO OS PLANOS CRISTALINOS
FONTE: Bansel, 2010

TABELA 2- ÂNGULOS DIFRAÇÃO DE CELULOSE I, II, III E IV

	PLANO CRISTALINO 2 θ (°)				
	101	10 1	021	002	040
Celulose I	14.7	16.6	20.6	22.5	34.7
Celulose II	12.3	20.1	-	21.9	34.7
Celulose III_I	11.7	20.7	-	20.7	-
Celulose III_{II}	12.1	20.6	-	20.6	-
Celulose IV_I	15.6	15.6	-	22.2	-
Celulose IV_{II}	15.6	15.6	20.2	22.5	-

FONTE: Ford *et al.*, 2010

2.6.2 Espectroscopia de infravermelho

A espectroscopia é o estudo das interações da radiação eletromagnética com a matéria (HARRIS e BERTOLUCCI, 1978) e podem levar a transições entre os níveis de energia dos átomos e moléculas e, o resultado destas interações depende diretamente da energia incidente, associada ao comprimento de onda da radiação (BRUICE, 2006; SKOOG *et al.*, 2005). É tipicamente usada na medição quantitativa de grupos funcionais orgânicos, especialmente O-H, N-H, e C=O (SCAFI, 2005).

A região espectral do infravermelho compreende o intervalo de comprimento de onda de 0,78 μm até 1000 μm (12.800 a 10 cm^{-1}). O espectro infravermelho pode ser dividido em infravermelho próximo (FTNIR), médio (FTIR) e distante (FAR) (TABELA 3) (HOLLER, 2009; SILVERSTEIN *et al.*, 2007).

TABELA 3 - REGIÕES ESPECTRAIS DO INFRAVERMELHO

Região Espectral	Número de Onda (cm^{-1})	Comprimento de Onda (nm)	Frequência (Hz)
Próximo (FTNIR)	12.800 a 4.000	780 a 2.500	$3,8 \times 10^{14}$ a $1,2 \times 10^{14}$
Médio (FTIR)	4.000 a 200	2500 a 5000	$1,2 \times 10^{14}$ a $6,0 \times 10^{12}$
Distante (FAR)	200 a 10	5000 a 100.000	$6,0 \times 10^{12}$ a $3,0 \times 10^{11}$

FONTE: Skoog *et al.*, 2006

Para absorver uma radiação infravermelha uma molécula precisa sofrer uma variação no momento de dipolo como consequência do movimento vibracional ou rotacional, nessas circunstâncias, o campo elétrico alternado da radiação pode interagir com a molécula e causar variações na amplitude de um de seus movimentos. O momento de dipolo é determinado pela magnitude da diferença de carga e pela distância entre dois centros de carga. No entanto, não ocorre variação no momento de dipolo durante a vibração ou rotação de espécies homonucleares, tais como O_2 , N_2 ou Cl_2 , o que impede estas moléculas de absorver radiação no infravermelho (HOLLER, 2009).

Quando uma molécula dicotômica vibra, ocorre uma variação regular do momento dipolar e surge um campo que pode interagir com o campo elétrico associado à radiação (ROHWEDDER, 2006).

As características de uma vibração atômica podem ser aproximadas por um modelo mecânico, que considera que a ligação entre duas massas (átomos) é feita por uma mola, em que a frequência de vibração da mola é descrita pela Lei de Hooke. A perturbação de uma dessas massas ao longo do eixo da mola resulta em uma vibração chamada movimento harmônico simples. As vibrações moleculares podem ser classificadas em dois tipos, vibração de deformação axial ou estiramento (*stretching*) e vibração de deformação angular (*bending*), podendo estas deformações serem simétricas ou assimétricas. As deformações de estiramento são oscilações radiais das distâncias entre os núcleos, e as deformações angulares envolvem mudanças dos ângulos entre o plano que contém a ligação e um plano de referência. As vibrações de deformação angular podem ser de quatro tipos: simétrica no plano (*scissoring*), assimétrica no plano (*rocking*), simétrica fora do plano (*wagging*) e assimétrica fora do plano (*twisting*) (FIGURA 15) (PAVIA *et al.*, 2010, OZAKI *et al.*, 2007).

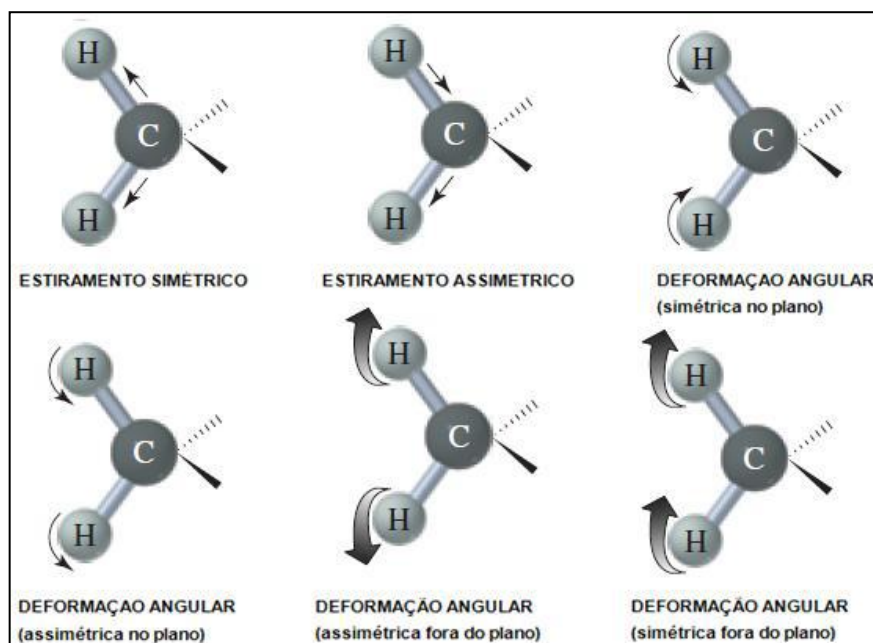


FIGURA 15 – DIFERENTES FORMAS DE VIBRAÇÕES MOLECULARES DE DEFORMAÇÃO

FONTE: Bruice, 2006

A espectroscopia de infravermelho próximo gera espectros que apresentam sobretons (*overtones*) de vibrações fundamentais e bandas de combinações de vibrações fundamentais. As bandas de combinação ocorrem quando dois modos vibracionais são excitados simultaneamente e as duas frequências vibracionais (ν_1 e ν_2) acoplam-se em uma molécula, originando uma nova frequência de vibração dentro da molécula (NAES *et al.*, 2002; KELLNER *et al.*, 2004).

O espectro FTNIR contém informações relacionadas com a diferença entre as forças de ligações químicas, espécies químicas presentes, eletronegatividade e a ligação de hidrogênio. A luz pode interagir com a amostra por meio de reflexão, refração, absorção, espalhamento, difração e transmissão. A perda no sinal pode ocorrer por refletância difusa especular, espalhamento interno e uma completa absorção (SCAFI, 2001).

O espectro no infravermelho médio apresenta vibrações fundamentais, onde as bandas são intensas e bem definidas. O espectro infravermelho médio pode ser subdividido em duas regiões, sendo a região de 4.000 a 1.400 cm^{-1} , correspondente a bandas de absorção da maioria dos grupos funcionais. Já a região de 1.400 a 600 cm^{-1} é conhecida como região de impressão digital, onde cada substância apresenta um padrão específico de bandas de absorção (GIVENS *et al.*, 1997; HOLLER, 2009; PAVIA *et al.*, 2010).

Desta forma, as moléculas estão sujeitas ao desenvolvimento de vários efeitos inerentes às ondas eletromagnéticas. A interação da radiação eletromagnética com a matéria pode ocorrer, por exemplo, por meio de absorção, reflexão e espalhamento. Estas interações são características dos átomos presente nas moléculas, bem como da região do espectro envolvida, permitindo a identificação de compostos (SILVERSTEIN *et al.*, 2007).

As técnicas de espectroscopia no infravermelho próximo (FTNIR) e no infravermelho médio (FTIR) são cada vez mais utilizadas no controle de qualidade de processos e produtos industriais (BLANCO *et al.*, 1999), principalmente porque as medidas são rápidas, utilizam pequena quantidade de amostra e, envolvem preparação rápida e simples das amostras. Tanto técnicas de FTNIR como de FTIR permitem ainda a determinação simultânea de diferentes parâmetros (CAMPESTRINI, 2005; CEN e HE, 2007), além de serem métodos não destrutivos, limpos, sem uso de reagentes agressivos e nem geração de resíduos (HELFER *et al.*, 2006). Esta técnica está presente em praticamente todas as áreas, devido ao nível de desenvolvimento que esta tecnologia atingiu nos últimos anos (CARNEIRO, 2008).

Como desvantagens é possível citar a sensibilidade relativamente baixa da espectroscopia no FTNIR que restringe sua aplicação a análises de constituintes em concentrações superiores a 0,1 %. Além disso, como determinações quantitativas somente são possíveis através de prévia correlação entre os valores do parâmetro de interesse para um determinado grupo de amostras e os espectros obtidos, a técnica é dependente de metodologias analíticas bem estabelecidas para a determinação desse parâmetro durante a etapa de calibração (CARNEIRO, 2008).

Por outro lado, são técnicas aplicadas como um método analítico que fornece resultados eficientes para determinação de moléculas orgânicas e variáveis qualitativas. A espectroscopia no FTNIR apresenta uma série de vantagens como, por exemplo: determinações diretas (sem pré-tratamento) na amostra; obtenção rápida de resultados (em intervalos de tempo da ordem de minutos); possui um instrumental simples sendo possível de ser transportado a longas distâncias, visando seu uso em operações de fiscalização, a verificação da autenticidade de amostras existentes nas mais diversas formas; pastas, líquidas e sólidas, cujas espécies de interesse estejam presentes nos mais diversos teores; quantificação de forma segura, rápida, com simplicidade e confiabilidade metrológica; realiza análises

não destrutivas; análises “*on-line*” ou em tempo real (SCAFI, 2005, CARNEIRO, 2008).

Com o intuito de prever a concentração de uma espécie química presente em uma amostra complexa e heterogênea, tanto o infravermelho próximo quanto o médio empregam o artifício de correlacionar resultados obtidos em laboratório, por meio de técnicas e métodos de referência, com os espectros obtidos nas regiões FTNIR e/ou FTIR, através da calibração multivariada.

2.6.2.1 Quimiometria

A quimiometria é uma área da química que utiliza a aplicação de métodos estatísticos e matemáticos para análise de dados de origem química, com natureza multivariada, a fim de planejar e selecionar experimentos com o intuito de obter o máximo de informação química com a análise dos dados obtidos (OTTO, 2007). As diversas técnicas quimiométricas têm por finalidade desenvolver modelos empíricos ou semi-empíricos derivados dos dados, usados para estimar uma ou mais propriedades de um sistema, com base em medições de outras propriedades (WISE *et al.*, 2003).

As técnicas de infravermelho fazem uso da quimiometria através da calibração multivariada para predição e criação de modelos para que se possam obter determinações quantitativas.

2.6.2.2 Análise Multivariada

A análise de multivariada se refere à todas técnicas estatísticas que simultaneamente analisam múltiplas medidas sobre indivíduos ou objetos em investigação. Essas técnicas são apontadas, atualmente, como a melhor alternativa para a interpretação de dados e para a aquisição do máximo de informação sobre o sistema. A área da química analítica vem utilizando cada vez mais o método de calibração multivariada, principalmente na área de espectroscopia, talvez pela sua

versatilidade pelo fato de permitir análises não destrutivas. Entre os métodos de análise multivariada tem-se a Análise de Componentes Principais (*Principal Component Analysis* – PCA) e a Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (*Partial Least Squares* – PLS) (HAIR, et al. 2009).

A base fundamental da maioria dos métodos modernos para tratamento de dados multivariados é o PCA (Principal Component Analysis), que consiste em uma manipulação da matriz de dados com objetivo de representar as variações presentes em muitas variáveis, através de um número menor de fatores. Constrói-se um novo sistema de eixos (denominados rotineiramente de fatores, componentes principais, variáveis latentes ou ainda autovetores) para representar as amostras, no qual a natureza multivariada dos dados pode ser visualizada em poucas dimensões (FERREIRA, 1999).

Toda calibração multivariada utiliza modelos matemáticos para estabelecer uma relação entre uma propriedade que possa ser monitorada com alguma outra propriedade de interesse. O PLS é um modelo baseado em variáveis latentes (fatores), onde cada fator é definido como uma combinação linear das variáveis originais das matrizes X (variáveis independentes - espectros) ou Y (variáveis dependentes - valores referência) (GELADINI *et al.*, 1986; WOLD *et al.*, 2001). Há vários algoritmos para calcular a decomposição usada em PLS. Os dois mais populares são NIPALS e SVD (FERREIRA, 1999).

A regressão baseada em PLS segue as etapas de calibração, na qual são utilizados os espectros de absorção das amostras do conjunto de calibração para a construção de um modelo matemático que melhor ajuste os dados espectrais aos valores de referência do parâmetro desejado; a validação interna, que avalia o erro de previsão de amostras que pertencem ao conjunto de calibração, também conhecida como validação cruzada; e validação externa, na qual se avalia o poder de previsão do modelo construído utilizando amostras externas ao conjunto ou que não participaram da etapa de calibração. Esse último conjunto de amostras é conhecido também como conjunto de validação (GELADINI *et al.*, 1986).

A etapa de validação é extremamente importante, pois os resultados dessa etapa indicarão se o modelo construído é adequado ou não para efetuar a determinação do parâmetro desejado (CARNEIRO, 2008).

A eficiência dos modelos de calibração multivariada pode ser avaliada:

- Pelo erro médio quadrático (RMSE – do inglês, *Root Mean Square Error*), que expressam a exatidão do modelo, ou seja, a proximidade entre o valor

calculado pelo modelo (y_{prev}) e o valor verdadeiro ou obtido por um método de referência (y_{real});

- Pelo RMSEC, ou simplesmente SEC (*Standard Error of Calibration*), é uma medida do erro na modelagem. SECV a partir das amostras da validação cruzada e SEP das amostras do conjunto de previsão (NIEMEYER *et al.*, 1992);
- Pelo coeficiente de correlação (R^2) obtido como o modelo gerado;
- Pela Relação de desempenho do Desvio (RPD), obtida pela relação entre o desvio dos dados obtidos por análise convencional (Sdev) pelo erro padrão da validação cruzada (SECV) é outro critério bastante usado. Fornece uma padronização do erro padrão da previsão e torna possível a comparação de diferentes propriedades.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 MATERIAL

O material utilizado neste estudo foi polpa celulósica de *Eucalyptus* sp. branqueada industrialmente.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Preparação do material

A polpa celulósica de *Eucalyptus* sp., na forma de papel cartão, foi inicialmente desagregada manualmente para posterior processamento em um liquidificador de preparo de amostras Warning, até o ponto em que a amostra ficava semelhante a um algodão.

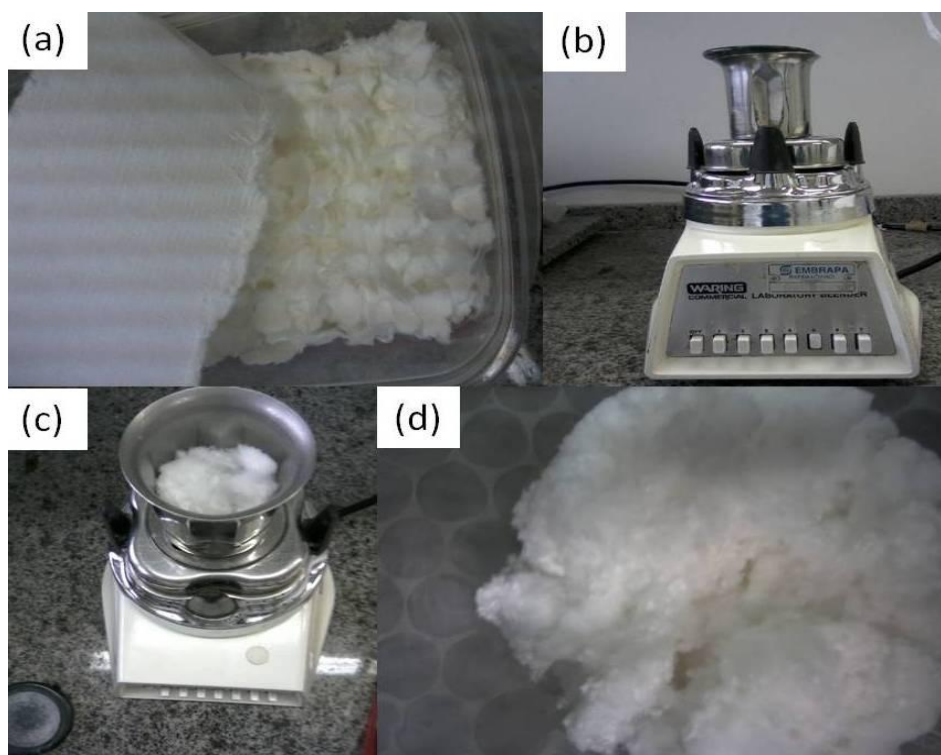


FIGURA 16 - A) CARTÃO DE CELULOSE DESINTEGRADA MANUALMENTE; B) LIQUIDIFICADOR WARNING; C) AMOSTRA DE CELULOSES SENDO PROCESSADA; D) POLPA CELULÓSICA DESINTEGRADA EM FORMA DE ALGODÃO

3.2.1.1 Hidrólise ácida controlada

A polpa em estado “algodão” foi submetida à hidrólise com solução de ácido sulfúrico (98% de pureza), com as seguintes condições:

TABELA 4 - PARÂMETROS DE CONTROLE PARA OBTENÇÃO DOS *WISKERS* DE CELULOSE

CONCENTRAÇÃO ÁCIDA	QUANTIDADE AMOSTRA (g)	QUANTIDADE ÁCIDO (mL)	TEMPERATURA (°C)	TEMPO (MIN)
64% (v/v)	10	100	54	10
64% (v/v)	10	100	45	12
64% (v/v)	10	100	45	20
35% (v/v)	10	100	54	180
35% (v/v)	10	100	54	240
35% (v/v)	10	100	45	285
35% (vv)	10	100	45	300

Durante a hidrólise o aquecimento foi efetuado por um banho-maria com controle constante da temperatura. Inicialmente é colocado o ácido para que o mesmo aqueça até a temperatura em que a celulose será hidrolisada. Quanto atinge o valor esperado, a celulose é colocada em contato com o reagente adquirindo uma consistência pastosa (FIGURA 16a). A amostra foi submetida a agitação durante o tempo de hidrólise. Ao final de cada processo a mistura apresenta um aspecto perolado (FIGURA 16b). Após o tempo final de cada reação, a mistura foi resfriada pela adição de gelo, sendo então submetida à centrifugação a uma rotação de 6000 rpm, à temperatura ambiente. Este ciclo foi repetido por 10 vezes. O material oriundo da centrifugação foi disperso em água e colocado em uma membrana de diálise onde permaneceu em água corrente por um período de 170 horas. Ao final do processo, a amostra foi condicionada em geladeira, permanecendo até a secagem. As amostras foram secas em estufa na temperatura de 100°C.

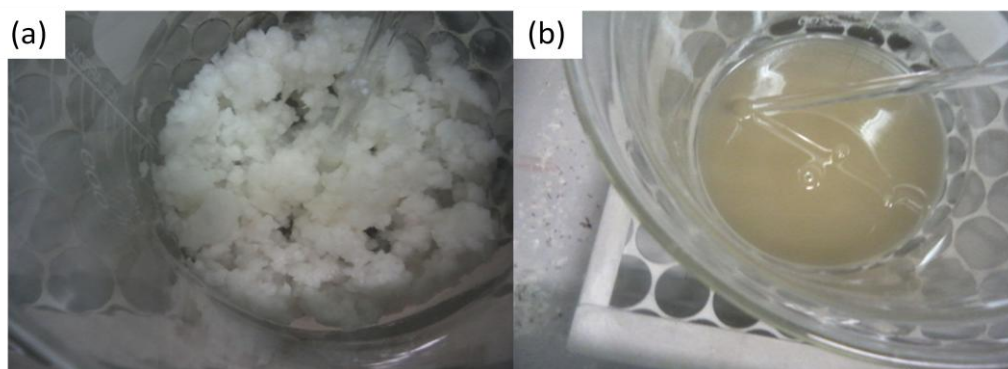


FIGURA 17 - (A) ASPECTO INICIAL DA CELULOSE DURANTE A HIDRÓLISE; (B) ASPECTO AO FINAL DA HIDRÓLISE

3.2.1.2 Tratamento alcalino

Para o tratamento alcalino 2,2mL/g de licor branco/amostra foram colocadas em reatores de aço inoxidável com capacidade de 50 ml e hermeticamente fechados. O licor branco apresentava uma concentração de 14,13 g/L de álcali. Os tratamentos variaram com as temperaturas de 120°C e 180°C com 60, 120 e 180 minutos de duração do tratamento para cada temperatura. Para o aquecimento foi utilizado um bloco de alumínio maciço com cavidades para colocação dos reatores e com controle de temperatura de +/- 1 °C (Marconi) (FIGURA 17). As amostras foram lavadas até pH neutro, sendo posteriormente formadas as folhas para as análises.

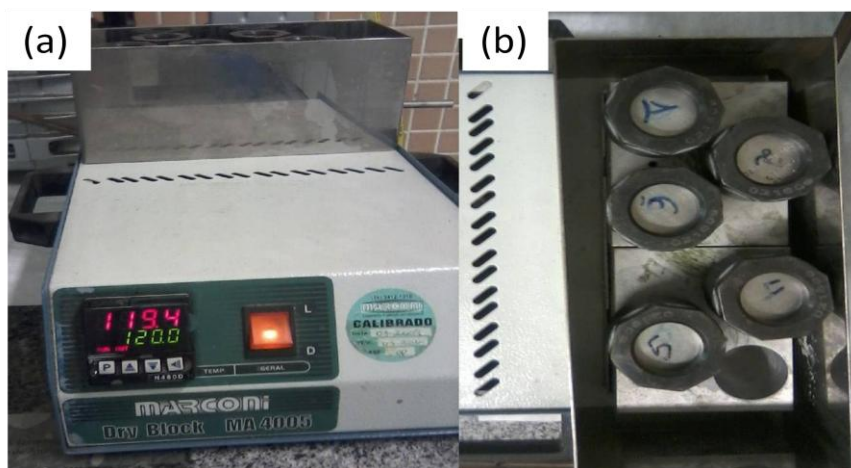


FIGURA 18 - (A) PLACA DE AQUECIMENTO; (B) AMOSTRAS NOS REATORES SENDO PROCESSADAS

3.2.1.3 Desfibrilação mecânica

A polpa celulósica inicialmente foi desintegrada em liquidificador com 450W de potência por 10 minutos com a consistência de 1%. O moinho utilizado para obtenção das microfibrilas foi o Microprocessador Super MASSCOLLOIDER MASUKO SANGYO (FIGURA 18) que consiste em um disco giratório e um disco fixo com uma abertura ajustável entre eles, para que através do atrito entre as fibras e os discos ocorra a desfibrilação.

Os parâmetros adotados para obtenção das microfibrilas de celulose estão apresentados na TABELA 5:

TABELA 5 - PARÂMETROS DE CONTROLE PARA OBTENÇÃO DAS MICROFIBRILAS DE CELULOSE

Parâmetro	Condição
Rotação (rpm)	1000 e 1500
Número de passes	30- 40 - 50
Distância entre discos (mm)	0,1
Consistência (%)	1



FIGURA 19 - MICROPROCESSADOR MASUKO SANGYO- SUPER MASSCOLLOIDER

3.2.1.4 Moinho de bolas

A polpa celulósica foi submetida à moagem no equipamento gira moinho horizontal (marca Serviteck) com jarro de porcelana com motor de rotação de 54 rpm (FIGURA 20a). Foram efetuados dois processos de moagem, onde em um dos processos os corpos moedores eram de zircônia (FIGURA 20b) e no outro de cerâmica (FIGURA 20c). As amostras juntamente com os corpos moedores foram colocados em frascos de polipropileno (FIGURA 20d) e então colocadas no jarro de porcelana. A celulose permaneceu moendo por 26 dias onde amostras em dias intermediários eram coletadas para avaliação da variação da cristalinidade (FIGURA 20e).

TABELA 6 – TEMPO DE MOAGEM NO MOINHO DE BOLAS EM FUNÇÃO DO CORPO MOEDOR

Tempo moagem (dias)	
Cerâmica	Zircônia
2	2
5	8
13	15
19	18
26	21
-	26

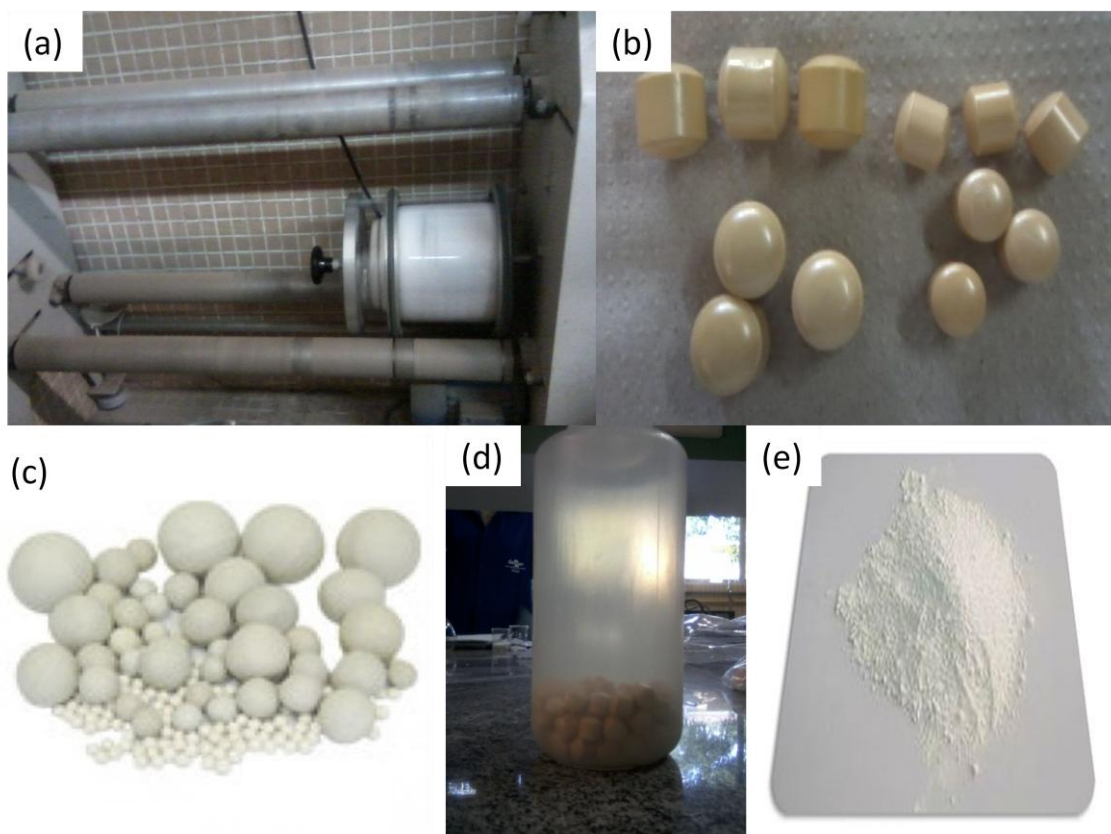


FIGURA 20 - A) GIRA MOINHO HORIZONTAL -SERVITECK COM JARRO DE PORCELANA; B) CORPOS MOEDORES DE ZIRCÔNIA; C) CORPOS MOEDORES DE CERÂMICA; D) FRASCO DE POLIPROPILENO COM CORPOS MOEDORES EM SEU INTERIOR; E) AMOSTRA COLETADA APÓS PROCESSAMENTO NO MOINHO

3.2.2 Nomenclatura adotada para os tratamentos

Devido a grande quantidade de amostras, tratamentos e para melhor trabalhabilidade dos dados a nomenclatura apresentada na TABELA 7 foi seguida para apresentação dos resultados.

TABELA 7- NOMENCLATURA ADOTADA PARA OS TRATAMENTOS

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

3.2.3 Caracterização dos materiais produzidos

3.2.3.1 Raios-X e índice de cristalinidade

A determinação da cristalinidade da celulose e dos derivados produzidos foi realizada no Laboratório de Óptica de Raios-X e Instrumentação da Universidade Federal do Paraná. O equipamento utilizado foi o difratômetro de Raios-X XRD-7000 da SHIMADZU. A configuração adotada para a análise foi o monocromador com fendas (1, 1, 0,3), operado a 40 kV com uma corrente de 20 mA. A velocidade adotada foi de 1°/ min usando uma radiação de Cu-K α com comprimento de onda de 0,15418 nm.

O índice de cristalinidade foi obtido pelo método de SEGAL *et al.*, (1959). Utilizou-se o software Origin Pro8.5 onde os dados tiveram um tratamento de alisamento por transformada de Fourier com 15% de corte nos pontos para obtenção das intensidades dos picos cristalino e amorfo.

3.2.3.2 Obtenção dos espectros FTIR

Os espectros foram coletados para todas as amostras utilizando o espectrofotômetro Bruker Tensor 37, que tem por base a interferometria de Fourier, em modo de absorbância com 64 varreduras (scans) e resolução de 4 cm⁻¹. Para o infravermelho próximo (FTNIR) utilizou-se a esfera de integração obtendo espectros na faixa de 4000 a 8000 cm⁻¹. Os espectros em infravermelho médio (FTIR) foram obtidos na faixa de 400 a 4000 cm⁻¹, diretamente dos materiais produzidos.

3.2.3.3 Construção dos modelos de calibração

Os dados obtidos foram processados utilizando o programa quimiométrico The Unscrambler (versão 10.1 da CAMO AS, Noruega).

Para a construção dos modelos de calibração foi utilizada a técnica de Regressão de Mínimos Quadrados Parciais (PLS) com validação cruzada. O número ideal de variáveis latentes foi avaliado pelo menor erro de previsão possível, os conjuntos de calibração foram otimizados pela eliminação de amostras anômalas identificados através dos resíduos *studentizados* e com *leverage* extremos, conforme descrito pela norma ASTM E-1655-0. Foram utilizadas 7 variáveis latentes nesse trabalho.

Os espectros FTIR sofreram pré-tratamento de correção do espalhamento de luz (MSC), correção de linha base (*Baseline*) e normalização para corrigir eventuais erros durante a coleta devido à homogeneidade das amostras. Já para os espectros na região do FTNIR os melhores resultados foram obtidos somente com o tratamento de MSC.

Foram coletados 10 espectros por amostras, totalizando um conjunto de dados com 330 espectros/amostras. Para predição externa da cristalinidade, o conjunto de dados (330), foi dividido em conjuntos para calibração (231 amostras) e validação externa (99 amostras).

Foram construídos modelos com base na seleção espectral (iPLS) onde através dos coeficientes de regressão do primeiro modelo gerado, foram selecionadas as regiões espectrais que apresentaram maior relevância na predição da cristalinidade do modelo PLS.

Os erros avaliados foram o padrão de calibração SEC (do inglês, *Standart Error os Calibration*), padrão de validação SEP- Erro quadrático da Previsão (do inglês *Square Error of Prediction*), a correlação (R) e RPD (Relação Desvio Performance) que representa a relação entre o desvio padrão dos valores da propriedade analisada pelo método convencional pelo erro padrão da validação.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 OBTENÇÃO DE DIFERENTES GRAUS DE CRISTALINIDADE

Os diferentes tratamentos aplicados na celulose proporcionaram a variação no percentual cristalino em relação à celulose sem tratamento que apresentou um índice de cristalinidade de 79,22%.

As intensidades dos picos cristalinos e do halo amorfo foram obtidas através dos gráficos a seguir. Pode ser observado através da FIGURA 21, que o gráfico da celulose branqueada de *Eucalyptus sp.* é característico de celulose tipo I, onde o halo amorfo e o pico cristalino ficam situados entre os ângulos $18^\circ \leq 2\theta \leq 19^\circ$ e $22^\circ \leq 2\theta \leq 23^\circ$.

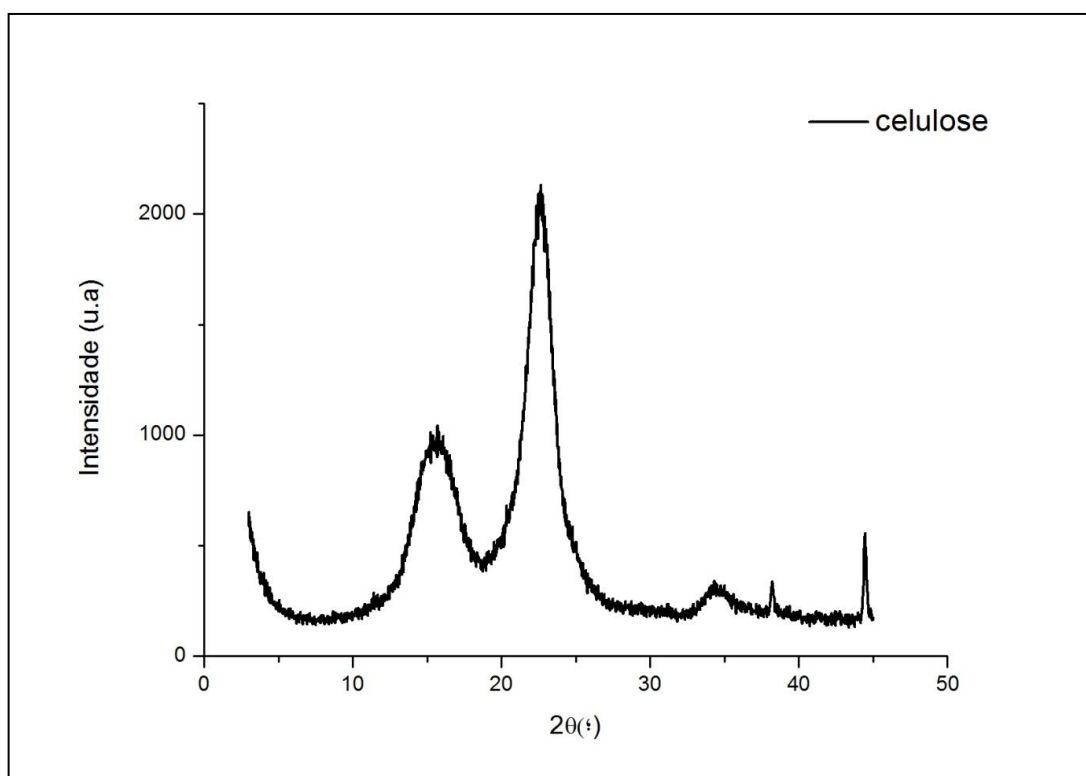


FIGURA 21 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DA CELULOSE BRANQUEADA SEM PROCESSAMENTO

Durante as hidrólises (FIGURA 22) foi observada uma diminuição da intensidade das curvas para os tratamentos T2 e T3, no entanto a cristalinidade para essas amostras se manteve próxima às outras hidrólises (TABELA 8). Foi observado

a formação de celulose II para os tratamentos T2 e T3, sendo para o T3 o pico menos evidente. A possível causa para tal fator foi a concentração do ácido utilizada, sendo de 64%, juntamente com o tempo e temperatura de reação, o que ocasionou a degradação tanto da região amorfa quanto cristalina das amostras e até mesmo a mudança das ligações na celulose. Esse fato pode ser observado pela própria coloração da mistura durante a hidrólise, onde as mesmas apresentaram um tom marrom durante a reação quando comparada com as demais com um aspecto perolado (FIGURA 23). A cristalinidade para as hidrolises ficou entre 78% e 89%, sendo a menor obtida pelo tratamento T3 e a maior pelo tratamento T7.

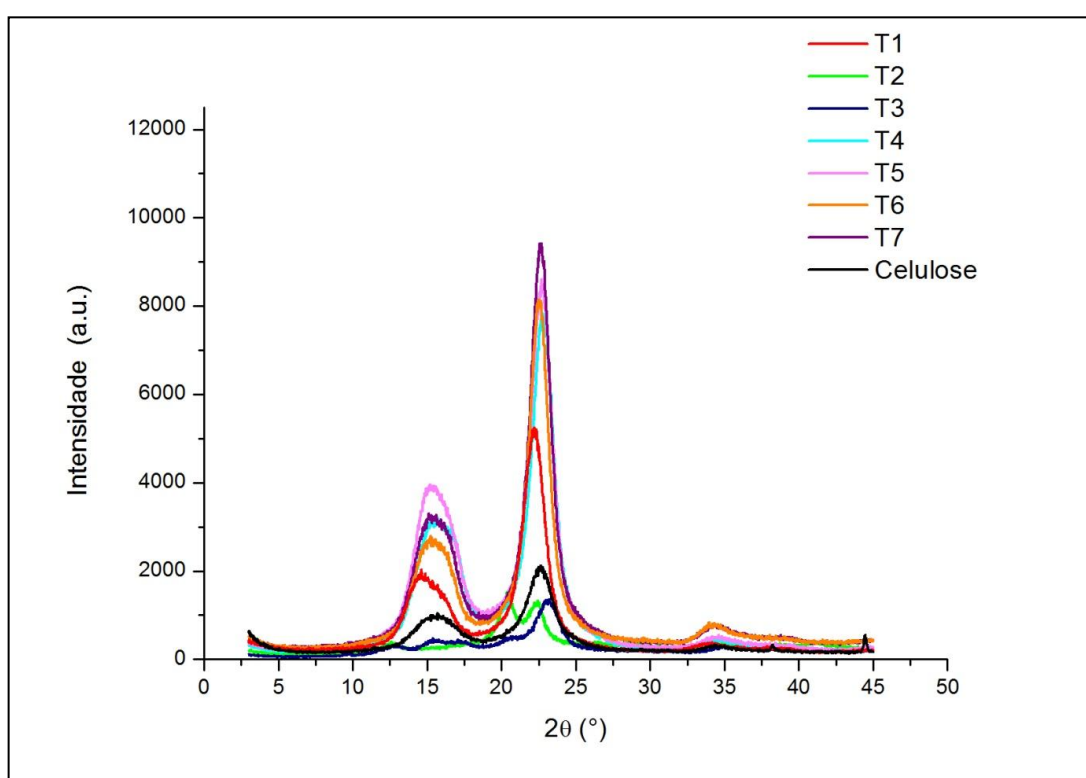


FIGURA 22 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DOS TRATAMENTOS ÁCIDOS NA CELULOSE BRANQUEADA

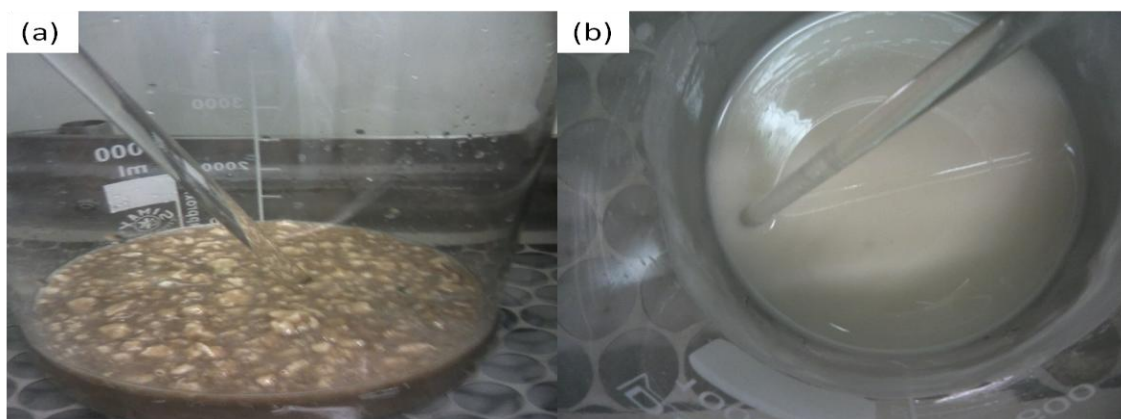


FIGURA 23 – ASPECTO VISUAL DA HIDRÓLISE COM 10 MINUTOS EM AQUECIMENTO NA TEMPERATURA DE 54°C COM ACIDO DE 64%VV (A) e 35%VV (B)

Com o tratamento alcalino, a cristalinidade manteve-se entre 78 e 81%, porém observou-se o surgimento do pico característico da celulose tipo II (FIGURA 24) situado entre os ângulos $13^{\circ} \leq 2\theta \leq 15^{\circ}$ e $18^{\circ} \leq 2\theta \leq 22^{\circ}$. Para celulose tipo I, o halo amorfo e o pico cristalino ficam situados entre os ângulos $18^{\circ} \leq 2\theta \leq 19^{\circ}$ e $22^{\circ} \leq 2\theta \leq 23^{\circ}$.

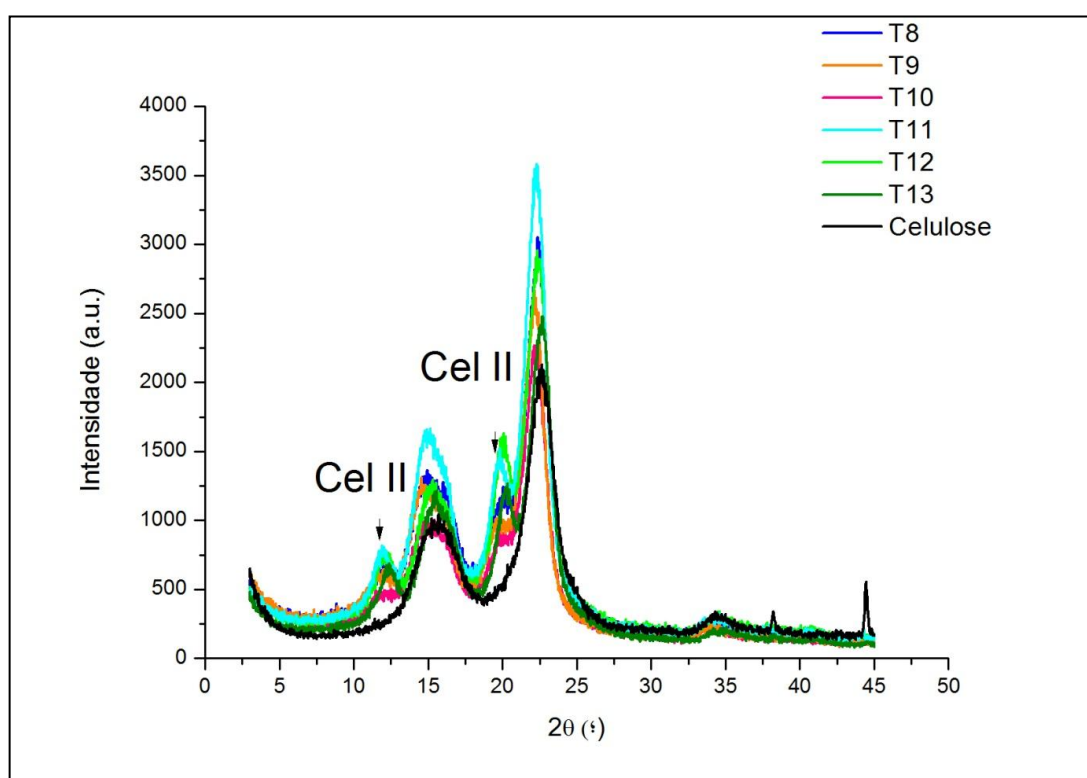


FIGURA 24 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DOS TRATAMENTOS ALCALINOS NA CELULOSE BRANQUEADA

Para a celulose processada no microprocessador, a cristalinidade variou entre 82% a 76%, onde os picos para as amostras processadas em 1000 rpm foram menos intensos que para a processada em 1500 rpm. A queda no sinal também foi observada conforme a quantidade de passes, sendo menor quanto maior a quantidade de passes para ambas as rotações aplicadas pelo moinho (FIGURA 25). Uma menor rotação e maior número de passes no moinho resulta em um maior fibrilamento, o que atingiu e degradou parte da região cristalina da celulose.

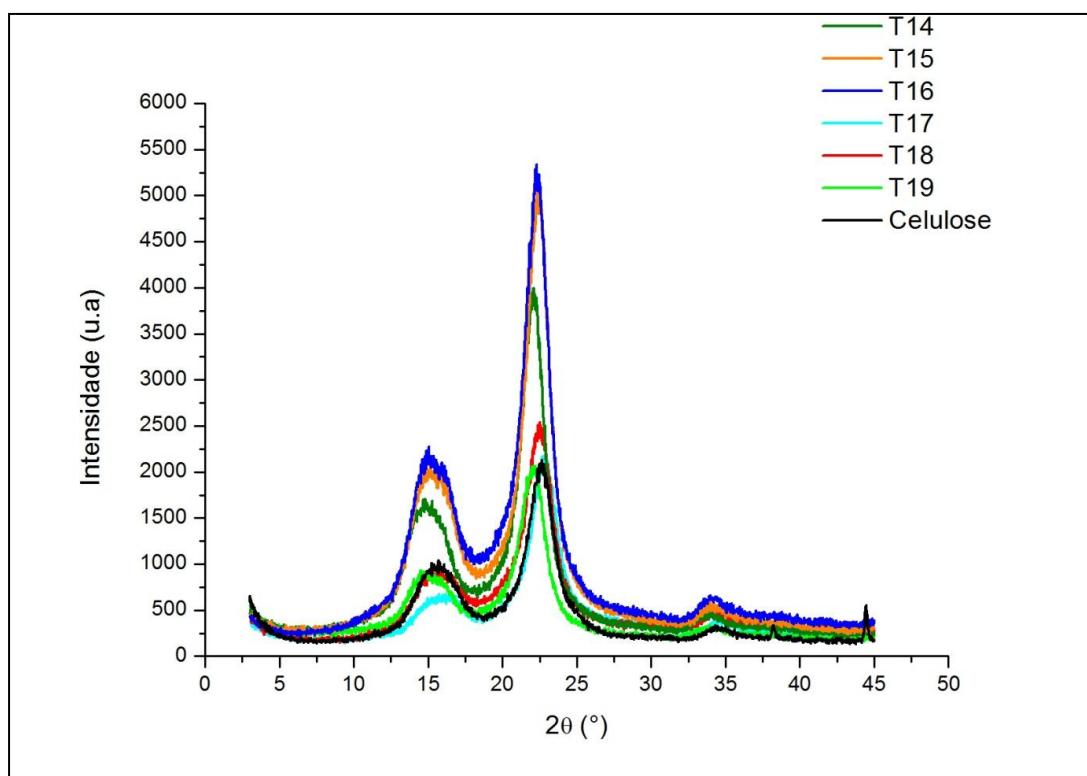


FIGURA 25 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DOS TRATAMENTOS DE MICROPROCESSAMENTO NA CELULOSE BRANQUEADA

As amostras que foram processadas em moinho de bolas, seja com corpos moedores de zircônia (FIGURA 26) ou cerâmica (FIGURA 27), apresentaram uma diminuição dos picos correspondentes aos planos (101), (10-1) e (002), que são os planos característicos da celulose tipo I. A cristalinidade para esse processo variou entre 61% e 26% chegando até a produção de celulose totalmente amorfa. A diminuição da cristalinidade foi mais intensa para os corpos moedores de cerâmica, sendo consequência provável das dimensões dos corpos moedores, sendo estes maiores que os de zircônia.

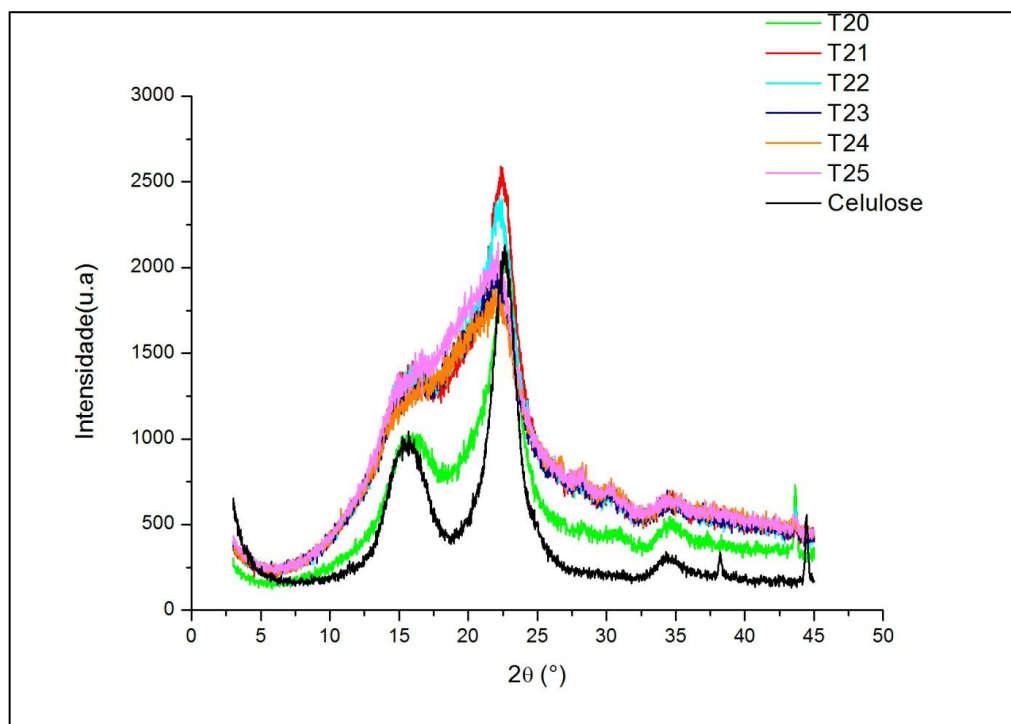


FIGURA 26 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DOS TRATAMENTOS DE MOAGEM EM MOINHO DE BOLAS COM CORPOS MOEDORES DE ZIRCÔNIA DA CELULOSE BRANQUEADA

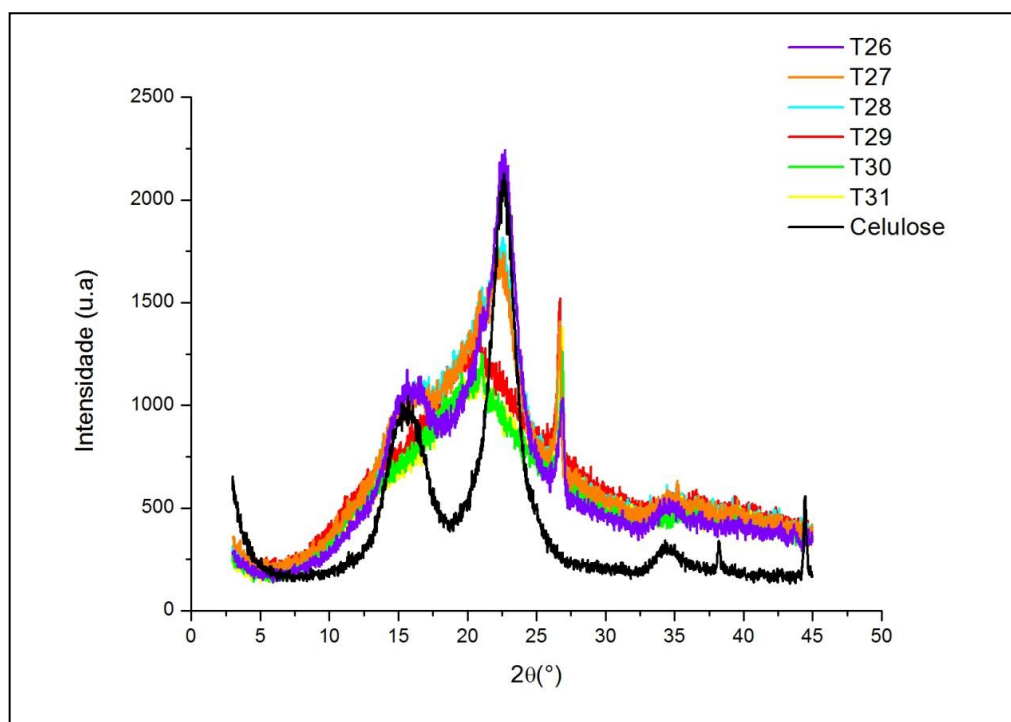


FIGURA 27- DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DOS TRATAMENTOS DE MOAGEM EM MOINHO DE BOLAS COM CORPOS MOEDORES DE CERÂMICA DA CELULOSE BRANQUEADA

Para as amostras processadas com o corpo moedor de cerâmica (FIGURA 26), foi observado o surgimento de um pico na região 27°, onde o mesmo se

intensificava com o tempo de moagem. Esse pico é característico da cerâmica como pode ser afirmado pelo difratograma do corpo moedor na FIGURA 28.

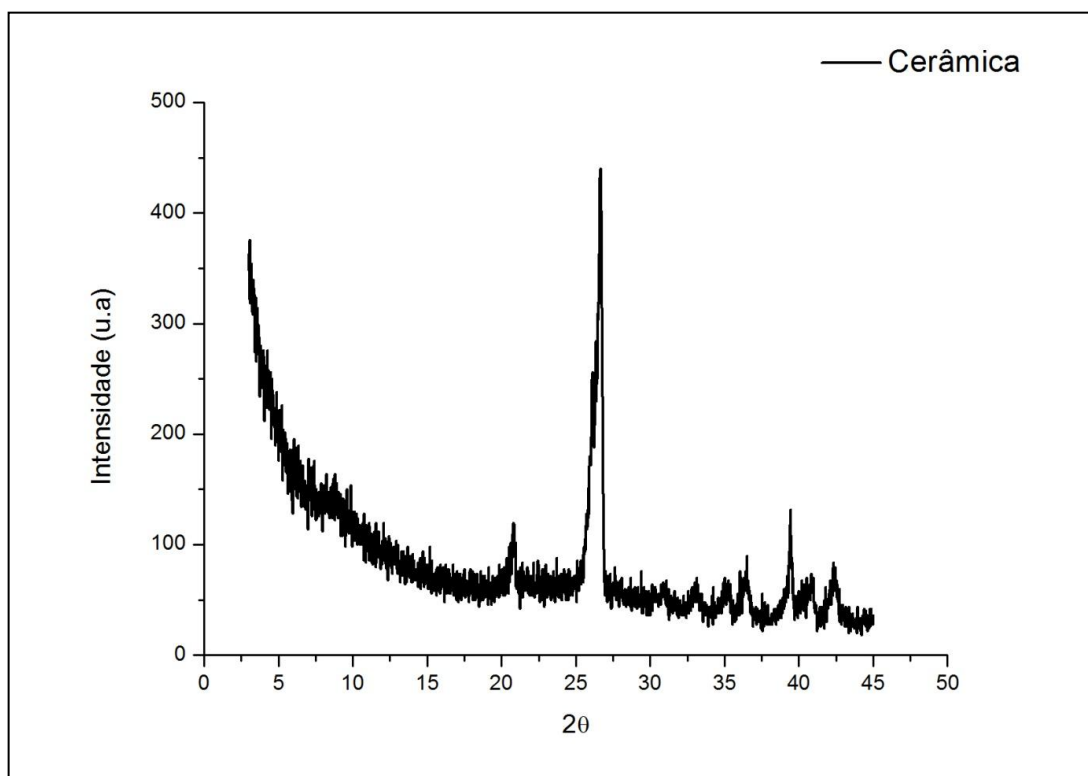


FIGURA 28 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DO CORPO MOEDOR DE CERÂMICA

A TABELA 8 apresenta os resultados de cristalinidade através da técnica de raios-X obtidos pelos diferentes tratamentos aplicados a celulose.

TABELA 8 - ÍNDICE DE CRISTALINIDADE PRODUZIDO PELOS DIFERENTES TRATAMENTOS DA CELULOSE

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

O desvio padrão girou em torno de 0,75% para as mensurações do IC com raios-x. As hidrólises (T1-T7) apresentaram um aumento no IC, pois a parte mais suscetível a ataque do ácido são as regiões amorfas da celulose (KLEMM *et al*, 1998; ZUGENMAIER, 2008; CIOLACU e POPA, 2005; CIOLACU *et al.*, 2006). Um aumento também foi observado nas amostras que passaram pelo microprocessador com a rotação de 1500 rpm (T14-T16), independente da quantidade de passes por amostra. No entanto observa-se uma diminuição no IC com o aumento da quantidade de passes. Esse fator é ocasionado devido ao desgaste mecânico das fibras, onde inicialmente a região amorfa começa a ser degradada e depois a cristalina devido à maior fragilidade dessa região a esse tipo de processamento. Já para as amostras processadas com a rotação de 1000 rpm (T17-T19), essa diminuição foi mais pronunciada, devido ao aumento do tempo que a amostra leva em cada passe, aumentando assim o atrito e o desgaste das fibras. Com 40 e 50 passes o percentual cristalino das amostras diminuiu em relação à amostra sem tratamento. As amostras que passaram por tratamento alcalino (T8-T13), também apresentaram um aumento do índice de cristalinidade, fato que pode ser justificado pela remoção de parte da hemicelulose e possível lignina residual do processo de branqueamento ao quais as amostras foram submetidas. O tratamento de moagem

com bolas (T20-T31) ocasionou a diminuição da cristalinidade das amostras, sendo observada uma redução mais rápida para as amostras com os corpos moedores de cerâmica (T26-T31).

4.2 ESPECTROS DO INFRAVERMELHO

4.2.1 Espectros no FTIR

A importância de se entender bandas características do material de partida vem do fato de depois de modificado o material já se pretender encontrar bandas em regiões mais ou menos pré-definidas, por isso, e para facilitar o entendimento através de comparações, detalhou-se a celulose empregada nesse trabalho.

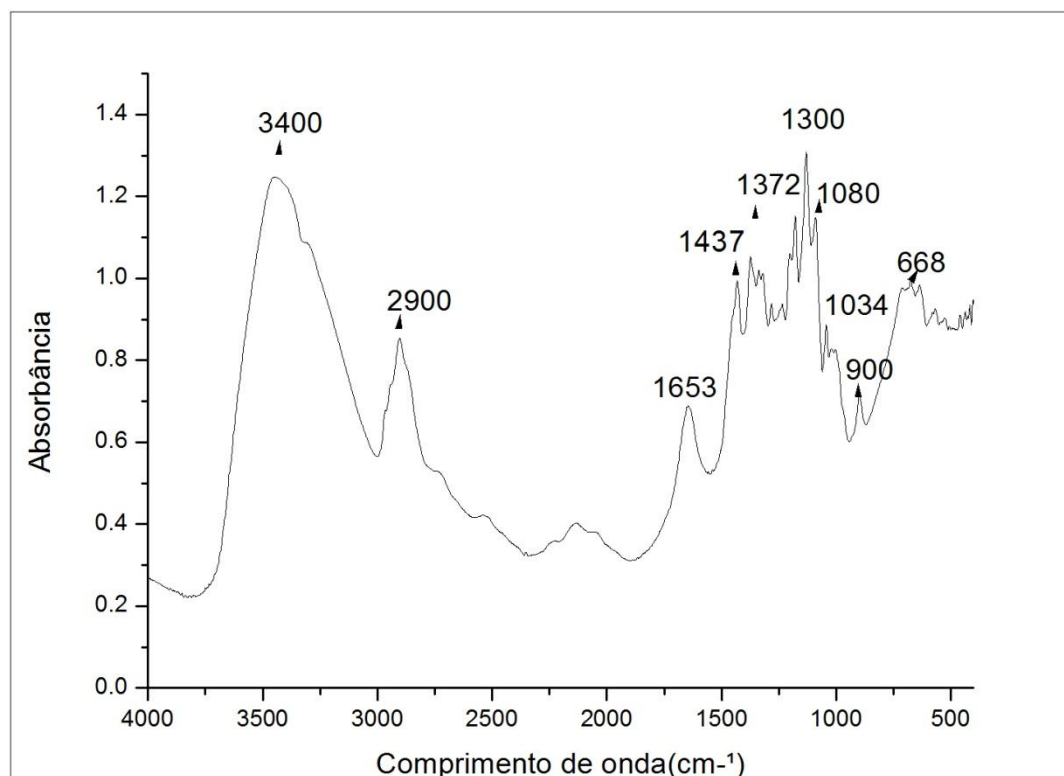


FIGURA 29 - ESPECTRO FTIR DAS AMOSTRAS DE CELULOSE ORIGINAL

A banda existente no intervalo de 3645 a 3200 cm^{-1} aproximadamente envolve muitos modos vibracionais e os principais são: 3645 a 3620 cm^{-1} OH livres; 3560 cm^{-1} água adsorvida fracamente ligada; 3460 a 3412 cm^{-1} ao estiramento $\nu(\text{O-H})$; 3570 a 3450 cm^{-1} estiramentos de grupos OH intramolecular; 3455 a 3410 cm^{-1} ligação intramolecular entre O(2)H...O(6) na celulose; 3375 a 3340 cm^{-1} ligação intramolecular O(3)H...O(5) na celulose; 3310 a 3230 cm^{-1} ligação intramolecular O(6)H...O(3) na celulose; 3400 a 3200 cm^{-1} de grupos O-H. A banda que surge entre 3000 e 2842 cm^{-1} refere-se ao estiramento $\nu(\text{C-H})$ de grupos metílicos e metilênicos; 2981 a 2835 cm^{-1} vibração de valência assimétrica do grupo CH_2 e CH_2OH (C6); 2940 a 2850 cm^{-1} vibração de valência simétrica do grupo CH_2 ; 2840 a 2835 cm^{-1} estiramento $\nu(\text{C-H})$ de metoxila. Em 1635 cm^{-1} corresponde à água adsorvida e 1678 a 1650 cm^{-1} estiramento $\nu(\text{C=O})$. 1470 a 1455 cm^{-1} deformação $\delta(\text{CH}_2)$ do anel pirano; ~1460 cm^{-1} deformação $\delta(\text{C-H})$ assimétrico dos grupos metoxila; 1435 cm^{-1} deformação da ligação $\delta(\text{C-O-H})$; 1430 cm^{-1} deformação $\delta(\text{C-O-H})$ de álcoois no plano; 1430 a 1418 cm^{-1} deformação $\delta(\text{CH}_2)$; ~1374 cm^{-1} deformação $\delta(\text{C-H})$ por vibração; 1350 a 1330 cm^{-1} deformação $\delta(\text{C-OH})$ no plano; 1319 cm^{-1} $\delta(\text{CH}_2)$ *rocking*; ~1282 cm^{-1} deformação $\delta(\text{C-H})$; ~1235 cm^{-1} $\delta(\text{C-OH})$ no plano; ~1205 cm^{-1} $\delta(\text{C-OH})$ no plano; 1162 cm^{-1} (C-O-C) vibração de valência assimétrica; 1120 a 1103 cm^{-1} estiramentos $\nu(\text{C-C})$ e $\nu(\text{C-O})$ assimétrica do anel pirano; 1086 cm^{-1} deformação $\delta(\text{C-O})$ em álcoois secundários; 1060 cm^{-1} estiramento $\nu(\text{C-O-C})$ éter alifático (β -1,4); 1060 a 1015 cm^{-1} vibração de valência da ligação $\text{C}_3\text{-O}_3\text{H}$; 1047 a 1004 cm^{-1} (C-O-C) vibração de metoxila e da ligação β -1,4; ~1035 cm^{-1} deformação (CO) deformação de álcoois primários e estiramento $\nu(\text{C=O})$ conjugado; 930 a 925 cm^{-1} vibrações do anel pirano; ~ 892 cm^{-1} grupos-C anoméricos e deformação $\delta(\text{C1-H})$; 715 cm^{-1} deformação (CH_2); 670 cm^{-1} deformação $\delta(\text{C-OH})$ fora do plano (SCHWANNINGER et al., 2004).

A análise FTIR evidenciou a capacidade de diferentes bandas caracterizarem o grau de ordenação da celulose (FIGURA 30). Uma alteração na organização cristalina faz com que o perfil espectral das amostras seja alterado através da redução ou aumento da intensidade ou mesmo o desaparecimento e surgimento de picos característicos das regiões cristalinas das amostras.

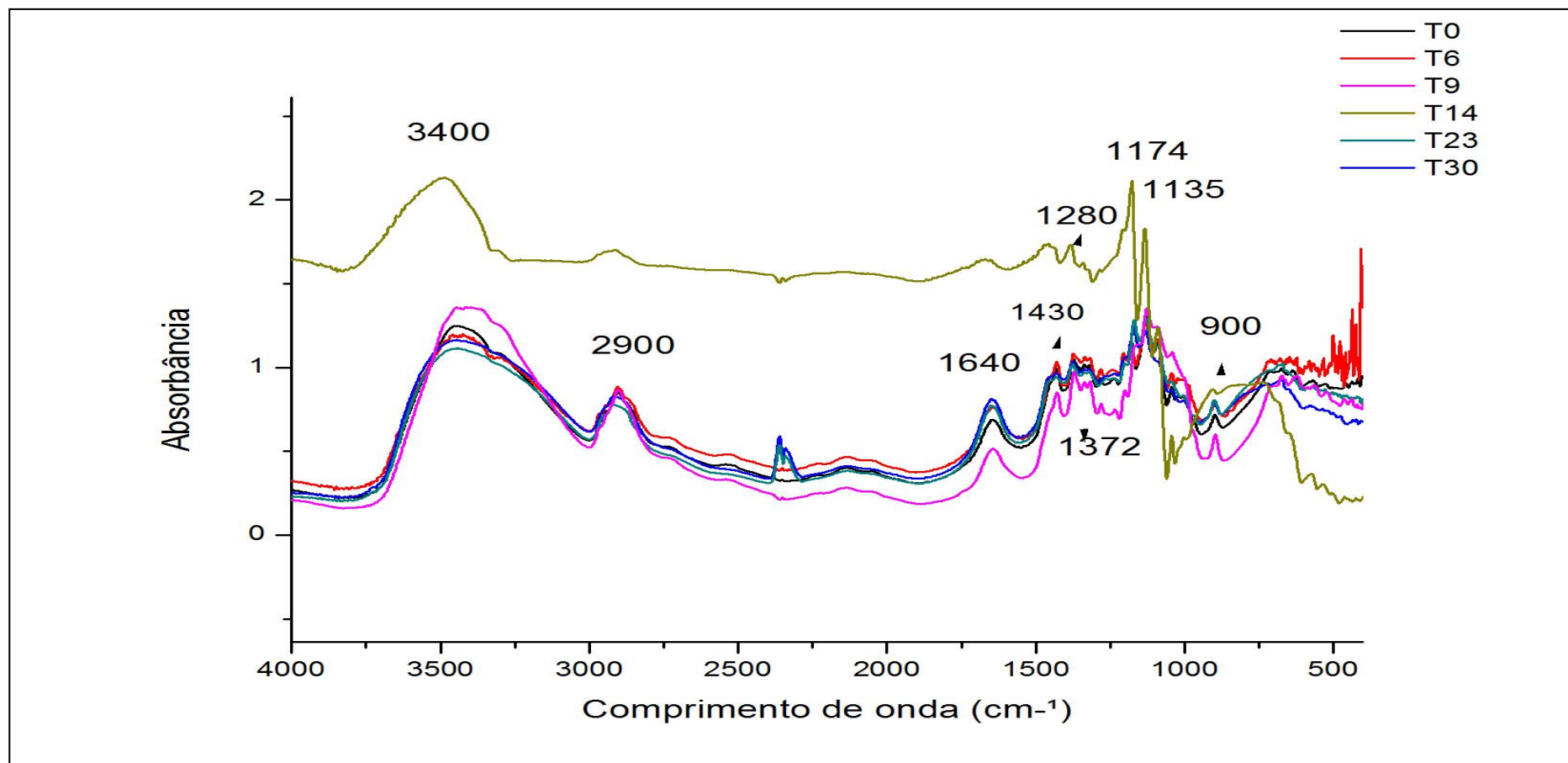


FIGURA 30- ESPECTROS FTIR DAS AMOSTRAS DE CELULOSE ORIGINAL E COM DIFERENTES TRATAMENTOS PARA VARIAÇÃO DA CRISTALINIDADE

As principais diferenças sofridas pelas amostras após os tratamentos aplicados em relação à celulose sem tratamento estão na TABELA 9.

TABELA 9 – PRINCIPAIS BANDAS QUE SOFRERAM ALTERAÇÃO COM OS TRATAMENTOS NA CELULOSE

Vibração da ligação	Comprimento de onda (cm^{-1})
*vOH	3400
vCH	2900
H ₂ O absorção	1640
** δ CH ₂	1430
δ CH, vCOO	1370
vC1-O	1320
δ C-H	1280
δ C-OH	1240
δ C-OH	1200
vC-C- vC-O	1120-1103
vC-O, δ OH	1165
vC	1080
δ CH ₂	900
δ CH ₂	715
δ C-OH	670

Notas: *v = Alongamento; ** δ deformação.

CIOLACU *et al.* (2011), atribuiu a alteração na região de 3600-3100 cm^{-1} ocorre um estiramento vibracional OH-. Amostras amorfas apresentam bandas mais nítidas e com menor intensidade, em comparação para as amostras com maior cristalinidade, que podem ser correlacionadas com a cisão do intra e intermoleculares das ligações de hidrogênio. Já no pico de 2900 cm^{-1} , correspondente ao alongamento vibracional do C-H, quanto maior a cristalinidade da amostra, menor é a intensidade da banda. As bandas de adsorção a partir do 1500-899 cm^{-1} região apresentaram redução na intensidade conforme a diminuição da cristalinidade. A banda de absorção no infravermelho em 1430 cm^{-1} , atribuídas a um CH₂ com vibração de flexão simétrica, diminuiu. Esta banda é conhecida como a banda de cristalinidade, indicando que uma diminuição na sua intensidade reflete redução no grau de cristalinidade das amostras. A absorção da banda 900 cm^{-1} é atribuída a C-O-C alongamento da ligação glucosídica β -(1 - 4), concebida como banda amorfa,

sendo observado aumento na intensidade de absorção em amostras mais amorfas.

Shi *et al.* (2012), atribui a região 1320 cm^{-1} vibração de flexão da ligação C1-O em celulose I e celulose II. Na região de 1160 cm^{-1} a vibração de C-O-C assimétrica em celulose tipo I e tipo II. Na região de 1059 cm^{-1} e Em 1034 cm^{-1} , vibrações de estiramento CO atribuída a celulose e hemicelulose.

4.2.2 Modelos de calibração e validação para previsão da cristalinidade pela técnica FTIR

Para o modelo PLS desenvolvido para previsão da cristalinidade com todas as amostras (totalizando 330 espectros), obteve-se uma correlação de 0,94; a relação performance desvio (RPD) foi de 3,20 e o erro de modelagem (SEC) de 9,19% (FIGURA 31). SCHIMLECK *et al.* (2003), afirma que um RPD maior que 1,5 é considerado satisfatório para medições preliminares. O número de variáveis latentes utilizado foi 7, onde o critério utilizado foi o menor erro de predição.

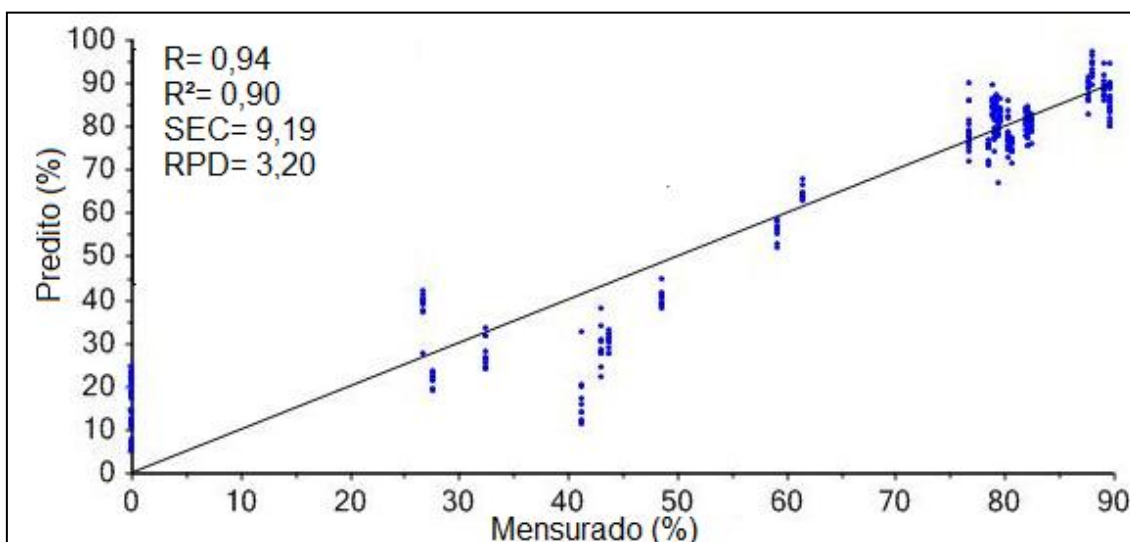


FIGURA 31- VALORES REAIS E PREVISTOS PARA O MODELO DE CALIBRAÇÃO PLS DA CRISTALINIDADE-FTIR

Para a predição interna o modelo apresentou uma correlação de 0,94 com um RPD de 2,97. O erro de predição do modelo (SEP) foi de 9,91% (FIGURA 32).

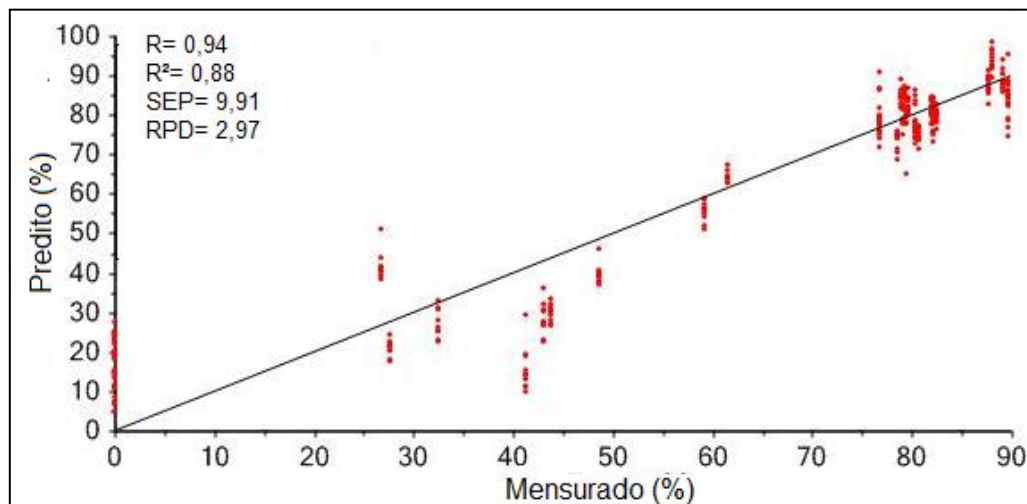


FIGURA 32 – VALORES REAIS E PREDITOS PARA CALIBRAÇÃO DO MODELO PLS DA CRISTALINIDADE - VALIDAÇÃO INTERNA-FTIR

A partir do modelo desenvolvido com todas as amostras, as mesmas foram divididas em dois grupos, sendo 75% para o conjunto de validação e 25% para a previsão (validação externa) do modelo, totalizando 231 espectros para o conjunto de calibração e 99 espectros para o conjunto de previsão. Cada tratamento apresentava 10 varreduras, sendo selecionadas 7 para a calibração e as 3 restantes para a predição. Obteve-se uma correlação de 0,94. O SEC foi de 9,27% e a relação performance desvio (RPD) foi de 3,17 (FIGURA 33).

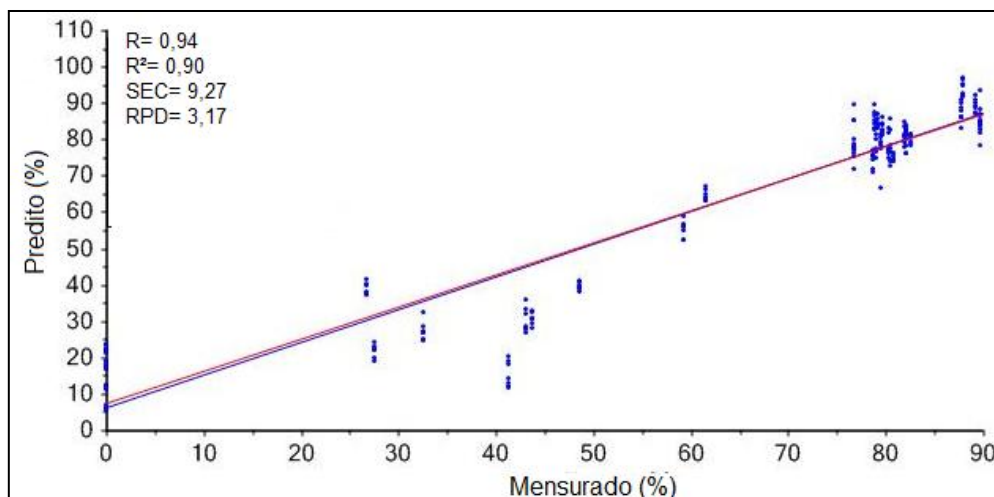


FIGURA 33- VALORES REAIS E PREVISTOS PARA O MODELO DE CALIBRAÇÃO PLS DA CRISTALINIDADE COM SELEÇÃO DE AMOSTRAS PARA PREDIÇÃO EXTERNA- FTIR

Para previsão das amostras externas com base no modelo desenvolvido (FIGURA 34), obteve-se um SEP de 8,28%; a correlação encontrada foi de 0,94 e o RPD de 3,16.

A partir desse modelo desenvolvido, é possível avaliar através dos coeficientes de regressão quais são as faixas espectrais que possuem mais informação, isto é, estão contribuindo positivamente para a formação do modelo. Na FIGURA 35, os picos que apresentam maior intensidade representam as regiões de maior importância para o modelo, correspondentes às absorções funcionais presentes na composição química das amostras.

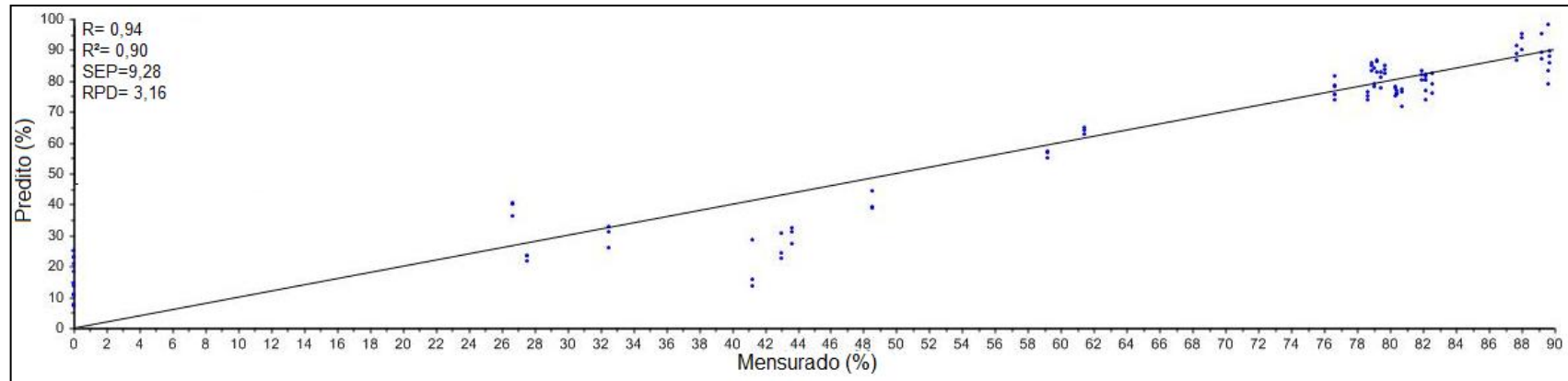


FIGURA 34- VALORES REAIS E VALORES PREDITOS PARA CALIBRAÇÃO DO MODELO PLS DA CRISTALINIDADE - VALIDAÇÃO EXTERNA - FTIR

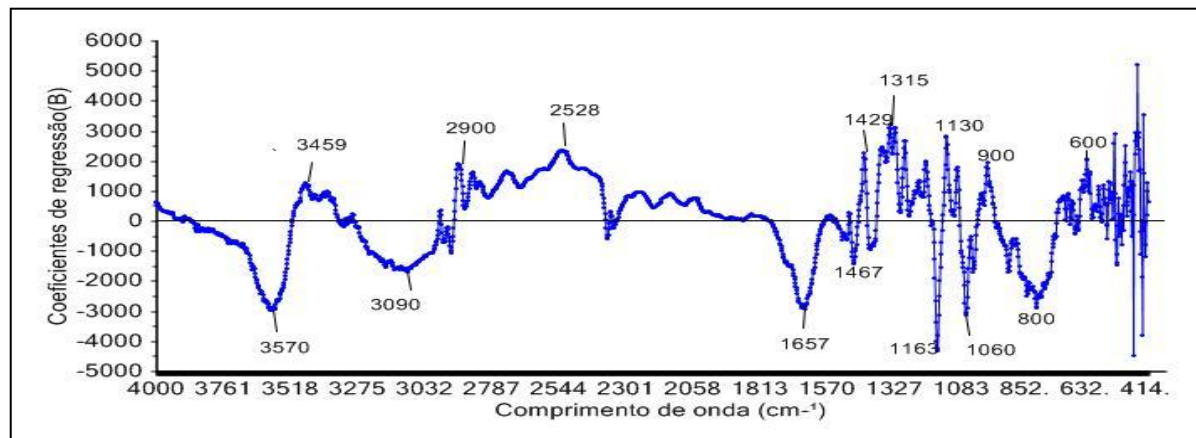


FIGURA 35- COEFICIENTES DE REGRESSÃO DO MODELO PLS- FTIR PARA CRISTALINIDADE

TABELA 10- PRINCIPAIS BANDAS QUE INFLUENCIARAM NA PREDIÇÃO DA CRISTALINIDADE NO MODELO CRIADO

Comprimento de onda (cm ⁻¹)	Vibração da ligação
2900	*vCH
2528	vCH
1657	vC=O
1429	**δCH ₂
1315	vC1-O
1163	vC-O; vC-O-C
1060	vCO
900	vCH ₂
600	δC-OH

Notas: *v = Alongamento; **δ deformação.

O pico de 2900 cm⁻¹, correspondente ao alongamento vibracional do C-H, e como discutido acima, quanto maior a cristalinidade maior a intensidade dessa banda. As bandas de adsorção a partir do 1500-899 cm⁻¹ região apresentaram redução na intensidade conforme a diminuição da cristalinidade. A banda de absorção no infravermelho em 1429 cm⁻¹ (banda de cristalinidade), atribuídas a um CH₂ com vibração de flexão simétrica. A absorção da banda 900 cm⁻¹ é atribuída a C-O-C alongamento da ligação glucosídica β-(1 – 4).

4.2.3 Modelos de calibração e validação para previsão da cristalinidade pela técnica FTIR com seleção de faixas espectrais

Para o modelo iPLS desenvolvido para previsão da cristalinidade com todas as amostras (totalizando 330 espectros), com seleção de faixas espectrais foi levada em consideração as faixas que mais intensas no coeficiente de correlação do modelo PLS gerado (FIGURA 35). Foram selecionadas 3 faixas espectrais na região de 750-1000 cm⁻¹, 1200-1500 cm⁻¹ e 2700-3000 cm⁻¹. Obteve-se uma correlação de 0,95; o SEC foi de 8,79% e a RPD foi de 3,35 (FIGURA 36).

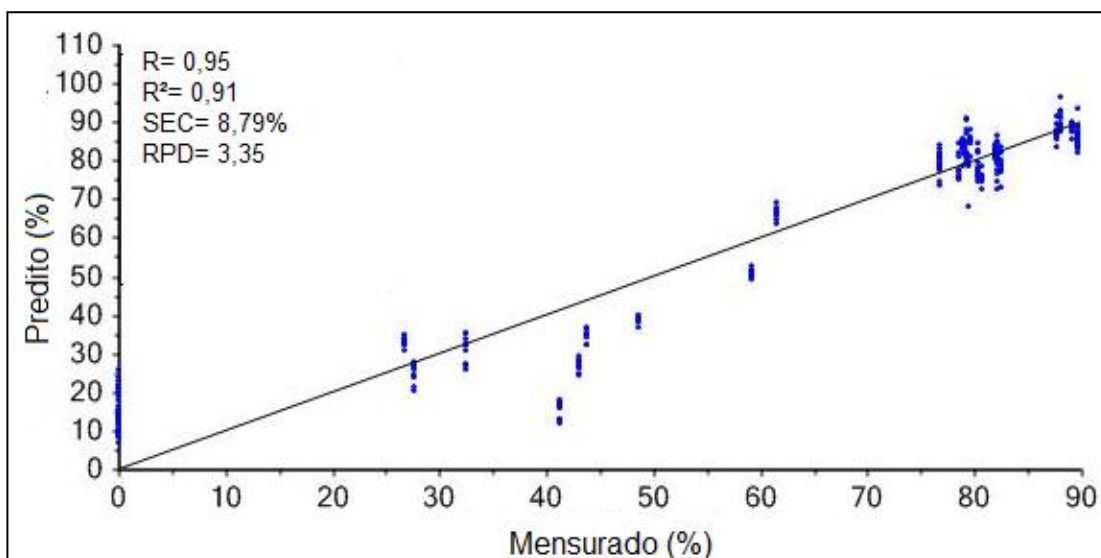


FIGURA 36 - VALORES REAIS E PREVISTOS PARA O MODELO DE CALIBRAÇÃO iPLS DA CRISTALINIDADE-FTIR

Para a predição interna o modelo apresentou uma correlação de 0,95 com uma RPD de 3,18. O SEP foi de 9,24% (FIGURA 37).

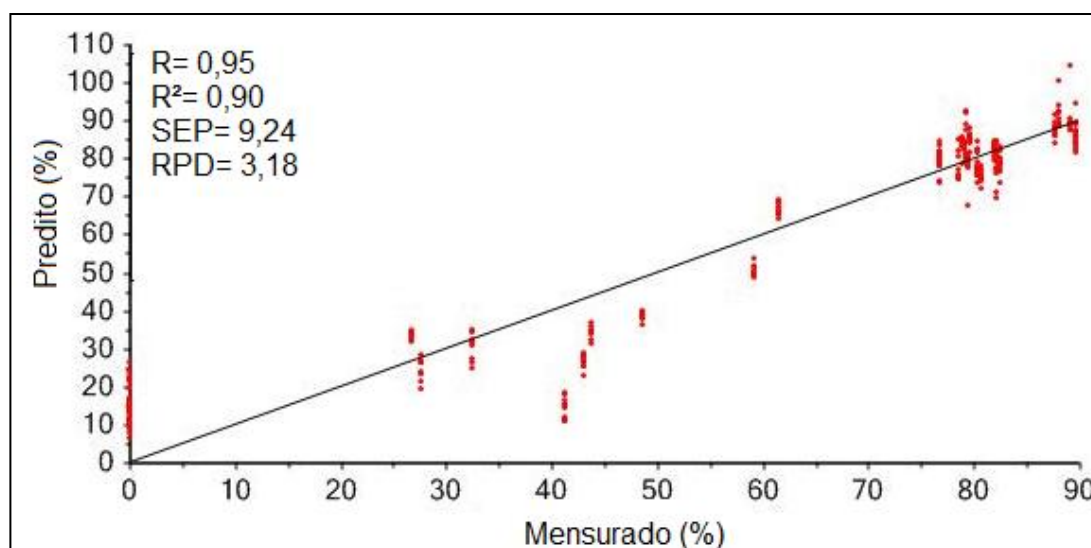


FIGURA 37 - VALORES REAIS E PREVISTOS PARA CALIBRAÇÃO DO MODELO iPLS DA CRISTALINIDADE - VALIDAÇÃO INTERNA-FTIR

O modelo de predição externa seguiu o mesmo padrão anterior, sendo 231 espectros para o conjunto de calibração e 99 espectros para o conjunto de previsão. Para calibração obteve-se uma correlação de 0,96; o SEC foi de 8,70% e a relação performance desvio (RPD) foi de 3,38 (FIGURA 38).

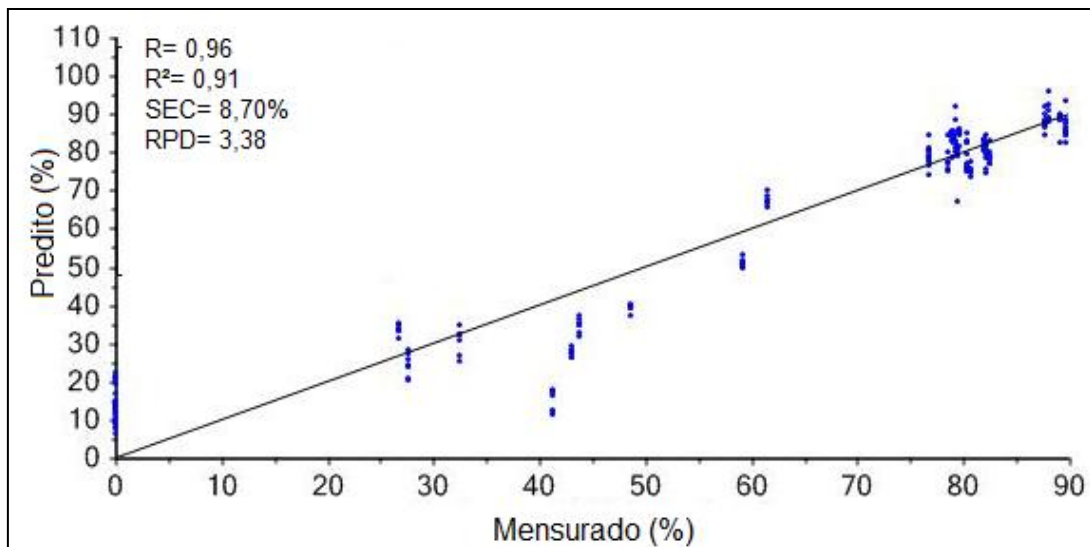


FIGURA 38- VALORES REAIS E PREVISTOS PARA O MODELO DE CALIBRAÇÃO iPLS DA CRISTALINIDADE COM SELEÇÃO DE AMOSTRAS PARA PREDIÇÃO EXTERNA- FTIR

Para a predição externa o modelo apresentou uma correlação de 0,95 com um RPD de 3,22. O erro de predição do modelo (SEP) foi de 9,19% (FIGURA 39).

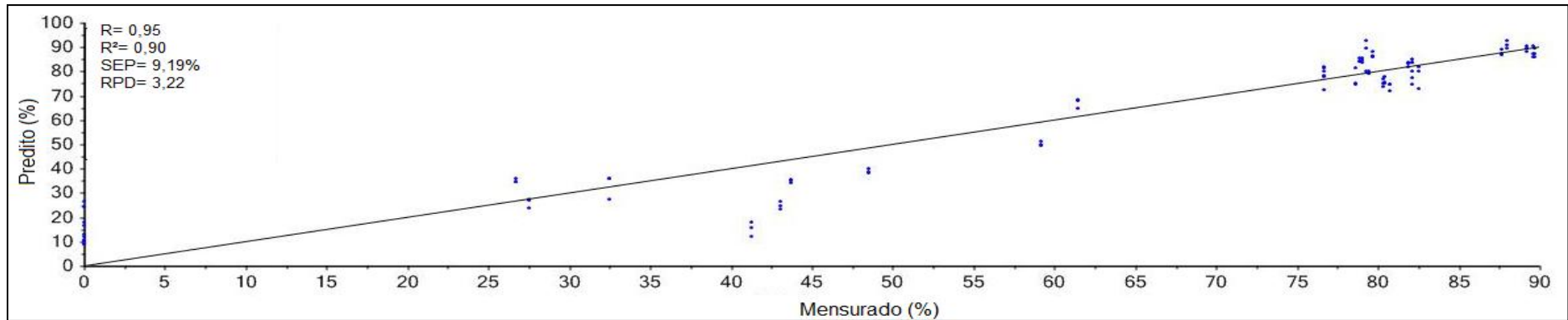


FIGURA 39- VALORES REAIS E VALORES PREDITOS PARA CALIBRAÇÃO DO MODELO iPLS DA CRISTALINIDADE - VALIDAÇÃO EXTERNA – FTIR

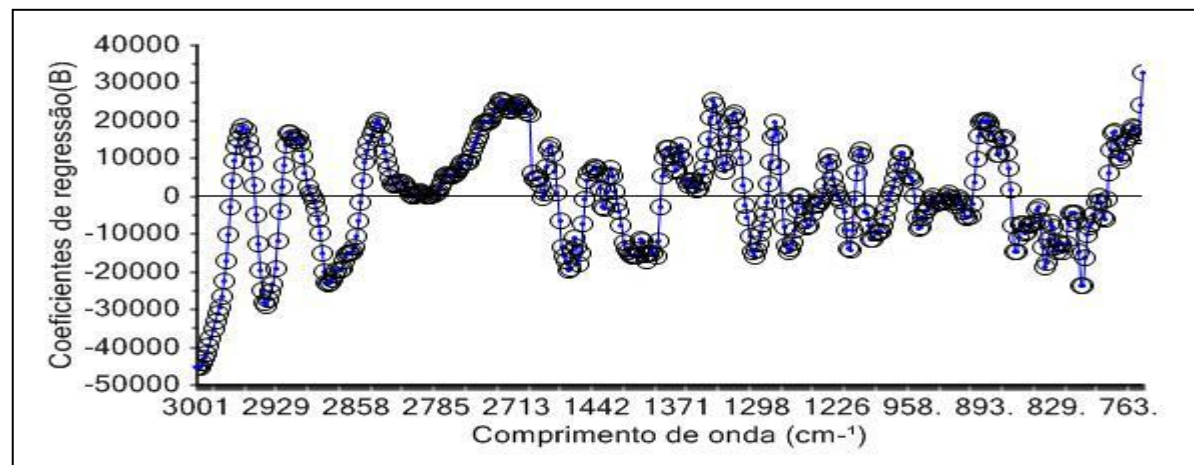


FIGURA 40- COEFICIENTES DE REGRESSÃO DO MODELO iPLS- FTIR PARA CRISTALINIDADE

O gráfico dos coeficientes de regressão mostra que praticamente toda região selecionada obteve grande significância na predição da cristalinidade para o modelo gerado.

Essa região compreende os comprimentos de onda (2900 cm^{-1} , 1425 cm^{-1} , 1370 cm^{-1} e 890 cm^{-1}) que alguns pesquisadores como SHI *et al.* (2012), CIOLACU *et al.* (2010), SALMÉN *et al.* (2005) e ÅKERHOLM *et al.* (2004), relacionam buscando calcular o IC através do FTIR.

Entre os dois modelos desenvolvidos, ambos com 7 variáveis latentes, o que apresentou melhor calibração foi o construído com seleção de faixas espectrais (iPLS), apresentado os melhores valores de erro e de RPD.

Ao selecionar as faixas espectrais os modelos ficaram mais robustos, isto é, desprezam-se as informações desnecessárias para previsão da propriedade desejada.

A TABELA 11 mostra o resultado para as 3 amostras por tratamento usadas na predição externa dos modelo elaborado através dos espectros FTIR x valores mesurados pela técnica de raios-X.

TABELA 11- VALORES PREDITOS PELO MODELO GERADO PELOS ESPECTROS NO FTIR E VALORES MENSURADOS PELO DRX-CONTINUA

AMOSTRA PREDITO REFERÊNCIA			AMOSTRA PREDITO REFERÊNCIA		
T0	89.48	79.22	T16	80.13	79.45
T0	92.83	79.22	T17	75.36	80.38
T0	80.08	79.22	T17	78	80.38
T1	88.42	89.18	T17	75.53	80.38
T1	89.6	89.18	T18	82.16	76.66
T1	90.39	89.18	T18	80.3	76.66
T2	83.92	82.14	T18	72.47	76.66
T2	83.81	82.14	T19	81.65	76.65
T2	85.01	82.14	T19	77.78	76.65
T3	81.71	78.61	T19	78.17	76.65
T3	75.15	78.61	T20	68.6	61.44
T3	74.98	78.61	T20	64.67	61.44
T4	89.77	87.97	T20	68.01	61.44
T4	92.87	87.97	T21	40.16	48.5
T4	90.93	87.97	T21	38.84	48.5
T6	87.29	89.63	T21	38.43	48.5
T6	85.86	89.63	T22	35.65	43.67
T6	90.65	89.63	T22	34.06	43.67
T5	86.86	87.68	T22	34.95	43.67
T5	89.1	87.68	T23	35.86	32.49

TABELA 12- VALORES PREDITOS PELO MODELO GERADO PELOS ESPECTROS NO FTIR E VALORES MENSURADOS PELO DRX – CONCLUSÃO

AMOSTRA PREDITO REFERÊNCIA			AMOSTRA PREDITO REFERÊNCIA		
T5	87.21	87.68	T23	36.09	32.49
T7	85.87	89.66	T23	27.31	32.49
T7	89.43	89.66	T24	23.74	27.52
T7	87.29	89.66	T24	26.94	27.52
T8	84.87	79	T24	27.37	27.52
T8	83.6	79	T25	35.86	26.67
T8	85.57	79	T25	34.5	26.67
T9	84.43	78.88	T25	34.52	26.67
T9	85.68	78.88	T26	51.17	59.17
T9	84.1	78.88	T26	49.78	59.17
T10	86.45	79.65	T26	49.77	59.17
T10	85.92	79.65	T27	23.56	43.03
T10	88.34	79.65	T27	24.6	43.03
T11	81.96	81.88	T27	26.73	43.03
T11	83.13	81.88	T28	15.82	41.27
T11	83.99	81.88	T28	18.18	41.27
T12	75.04	80.35	T28	12.21	41.27
T12	73.84	80.35	T29	10.66	0
T12	77.17	80.35	T29	10.33	0
T13	74.75	80.73	T29	9.79	0
T13	72.21	80.73	T30	24.28	0
T13	74.77	80.73	T30	26.39	0
T14	82.14	82.53	T30	18.24	0
T14	72.81	82.53	T31	8.92	0
T14	80.26	82.53	T31	16.52	0
T15	74.88	82.12	T31	8.82	0
T15	80.28	82.12	T32	13.23	0
T15	77.26	82.12	T32	12.31	0
T16	79.2	79.45	T32	10.27	0
T16	79.06	79.45			

4.2.4 Espectros no FTNIR

A FIGURA 41 demonstram os espectros FTNIR após pré-tratamento de derivada dos espectros originais das amostras, podendo assim evidenciar algumas diferenças na estrutura e nas ligações químicas das diferentes amostras.

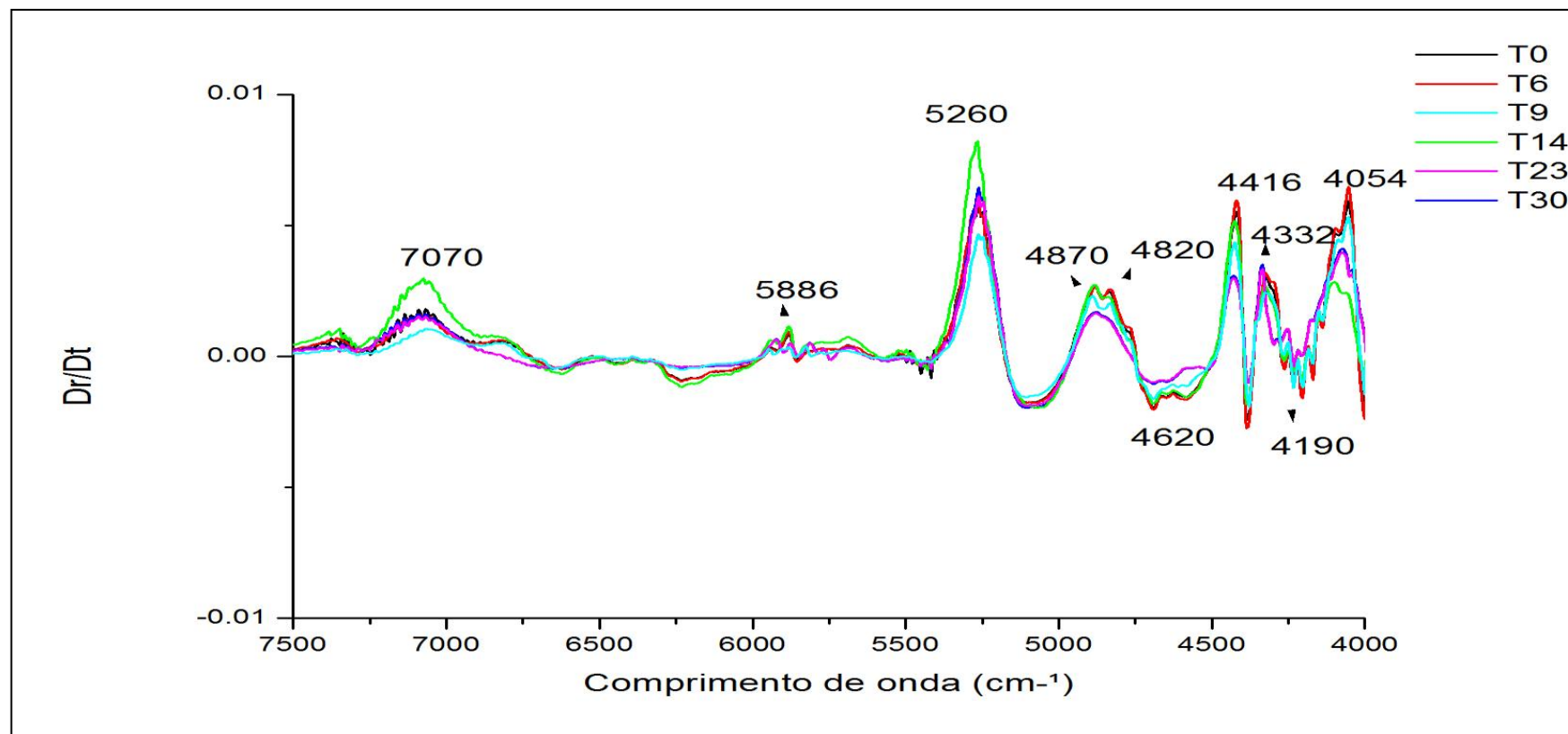


FIGURA 41- ESPECTROS FTNIR COM PRÉ-TRATAMENTO DE PRIMEIRA DERIVADA DAS AMOSTRAS DE CELULOSE ORIGINAL E COM DIFERENTES TRATAMENTOS PARA VARIAÇÃO DA CRISTALINIDADE

A região 7900 a 6250 cm^{-1} refere-se ao primeiro harmônico do grupo OH (celulose, hemicelulose e água) e ROH (hemicelulose) e, também à primeira combinação dos harmônicos do CH (dos grupos CH, CH₂ e CH₃). TSUCHIKAWA e SIESLER (2003) indicaram que o primeiro harmônico de OH, em 7000 cm^{-1} é a região de absorção da estrutura amorfa da celulose.

A região 6250 a 5263 cm^{-1} refere-se à região da primeira combinação dos harmônicos do CH, CH₂, CH₃ e ArCH e, trata-se da região de primeiro harmônico RCO₂H e RCO₂-R' e H₂O e segundo harmônico do C=O (hemicelulose). Em 6779 e 6329 cm^{-1} , primeiro harmônico de OH, são regiões de absorções da estrutura semicristalina e cristalina da celulose (TSUCHIKAWA e SIESLER, 2003).

A região de 5263 a 4545 cm^{-1} refere-se à primeira combinação de OH e banda de combinação de ROH e combinação de C-C, CHO. A região de 4545 a 4000 cm^{-1} refere-se à banda de combinação de CH+CH, CH+C-C, C-C, CH, CH₂, CH₃ e H₂O. SIESLER *et al.* (2002) também reverenciam comprimentos de onda entre 4385 e 4291 cm^{-1} , justificando que nesta região ocorrem as absorções de CH+CH, CH₃. TSUCHIKAWA *et al.*, (2004) cita que as bandas de absorção em 5587 cm^{-1} , 5464 cm^{-1} , e 4280 cm^{-1} , são devido às regiões semicristalinas ou de celulose, referindo se ao alongamento do C-H.

A absorção da banda em 5800 cm^{-1} atribuída ao primeiro sobretom de CH fundamentais, modo de vibração de alongamento, foi devido à furanose ou piranose (associada à hemicelulose) SIESLER *et al.* (2002).

Na região 4890-4620 cm^{-1} ocorre a combinação do alongamento de OH e modos de deformação CH devido celulose.

A banda de absorção em 4198 cm^{-1} atribuído ao tom do segundo fundamentais CH, modo de vibração de deformação, em holocelulose (YONENOBU e TSUCHIKAWA, 2003).

A banda de absorção em 5219 cm^{-1} é atribuída a uma combinação de OH alongamento e deformação modos em água. (SIESLER *et al.*, 2002).

4.2.5 Modelos de calibração e validação para previsão da cristalinidade pela técnica FTNIR

Os modelos de calibração da cristalinidade com as informações do espectro e regiões selecionadas são apresentadas na FIGURA 42. Para o modelo PLS desenvolvido para previsão da cristalinidade, obteve-se uma correlação de 0,94; o erro padrão da calibração (SEC) foi de 9,78% e a relação performance desvio (RPD) de 3,01.

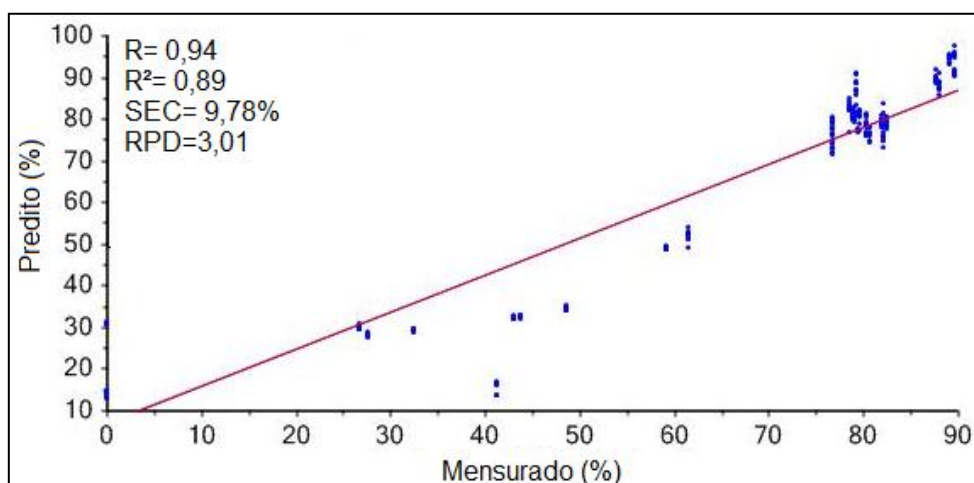


FIGURA 42 - VALORES REAIS E PREVISTOS PARA O MODELO DE CALIBRAÇÃO PLS DA CRISTALINIDADE-FTNIR

Para a predição interna o modelo apresentou uma correlação de 0,94 com um RPD de 2,96. O SEP foi de 9,94% (FIGURA 43).

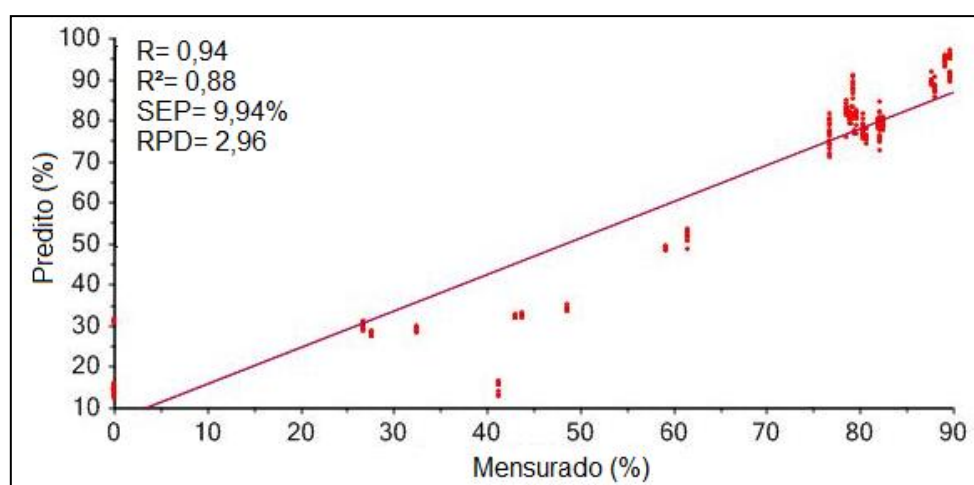


FIGURA 43 – VALORES REAIS E PREVISTOS PARA CALIBRAÇÃO DO MODELO PLS DA CRISTALINIDADE - VALIDAÇÃO INTERNA-FTNIR

A partir do modelo desenvolvido com todas as amostras, as mesmas foram divididas em dois grupos, sendo 75% para o conjunto de validação e 25% para a previsão (validação externa) do modelo, totalizando 231 amostras para o conjunto de calibração e 99 amostras para o conjunto de previsão. Cada tratamento apresentava 10 varreduras, sendo selecionadas 7 para a calibração e as 3 restantes para a predição. Obteve-se uma correlação de 0,94. O erro da modelagem (SEC) foi de 9,75% e a relação performance desvio (RPD) foi de 3,02 (FIGURA 44).

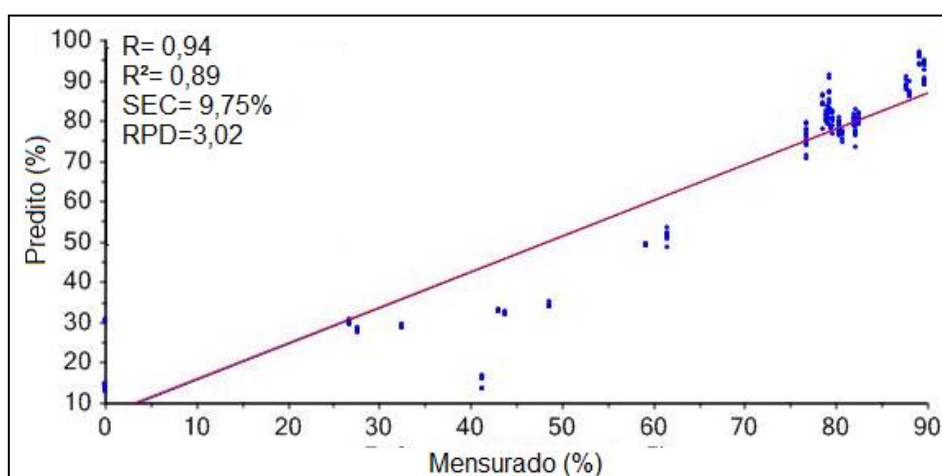


FIGURA 44- VALORES REAIS E PREVISTOS PARA O MODELO DE CALIBRAÇÃO PLS DA CRISTALINIDADE COM SELEÇÃO DE AMOSTRAS PARA PREDIÇÃO EXTERNA- FTNIR

Para a predição interna o modelo apresentou uma correlação de 0,94 com um RPD de 3,04. O erro de predição do modelo (SEP) foi de 9,75% (FIGURA 45).

A partir dos modelos desenvolvidos, é possível avaliar através dos coeficientes de regressão quais são as faixas espectrais que possuem mais informação, isto é, estão contribuindo positivamente para a formação do modelo. Na FIGURA 46, os picos que apresentam maior intensidade representam as regiões de maior importância para o modelo correspondentes às absorções funcionais presentes na composição química das amostras.

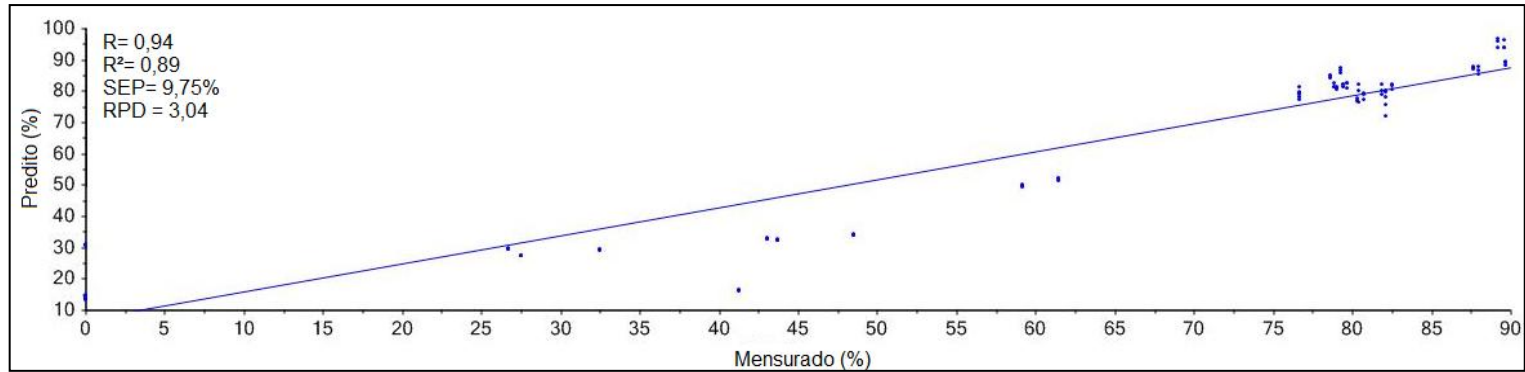


FIGURA 45- VALORES REAIS E PREDITOS PARA CALIBRAÇÃO DO MODELO PLS DA CRISTALINIDADE - VALIDAÇÃO EXTERNA - FTNIR

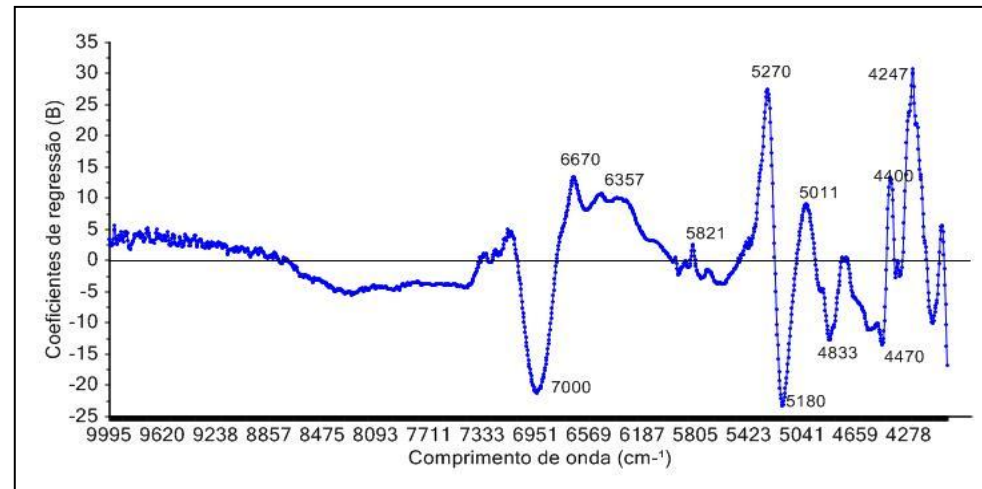


FIGURA 46- COEFICIENTES DE REGRESSÃO DO MODELO PLS- FTNIR PARA CRISTALINIDADE

As bandas mais intensas condizem com algumas pesquisas já realizadas e corresponde a maioria das regiões cristalinas da celulose (TABELA 12).

TABELA 13- BANDAS REPRESENTATIVAS PARA CONSTRUÇÃO DO MODELO DE PREDIÇÃO DE CRISTALINIDADE PELA ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO- FTNIR

Comprimento de onda (cm ⁻¹)	Vibração na ligação	Informações	Fonte
7000	OH alo. 1º harmônico	Região amorfa na celulose	Tsuchikawa, 2003
6670	OH alo. 1º harmônico	Região semicristalina na celulose	Tsuchikawa, 2003
6450	OH alo. 1º harmônico	Região cristalina na celulose	Tsuchikawa, 2003
6287	OH alo. 1º harmônico	Região cristalina na celulose	Tsuchikawa, 2003
5821	CH alo. 1º harmônico	Furanose / piranose -hemicelulose	Siesler, 2002
5570	CH alo. 1º harmônico	Região semi ou cristalina na celulose	Siesler, 2002
5464	OH alo. + CO def.	Região semi ou cristalina na celulose	Siesler, 2002
5180-5270	OH alo. + OH def.	Água	Buijs, 1988
4890-4800	OH alo. + CH def.	Celulose	Osborne, 1988
4670	CH alo. + CC alo.	Região amorfa na celulose	Osborne, 1988 ;Tsuchikawa, 2003
4401	CH2 alo. + CH2 def.	-	Osborne, 1988 ;Tsuchikawa, 2003
4247	CH alo. + CH def.	Região semi ou cristalina na celulose	Osborne, 1993

4.2.6 Modelos de calibração e validação para previsão da cristalinidade pela técnica FTNIR com seleção de faixas espectrais

Para o modelo iPLS desenvolvido para previsão da cristalinidade com todas as amostras (totalizando 330 amostras), com seleção de faixas espectrais foi levada em consideração as faixas que mais intensas no coeficiente de correlação do modelo PLS gerado (FIGURA 45). Foram selecionadas 2 faixas espectrais na região de 7230-6240cm⁻¹, 5450-4330 cm⁻¹. Obteve-se uma correlação de 0,95; o SEC foi de 9,65% e a RPD foi de 3,05 (FIGURA 47).

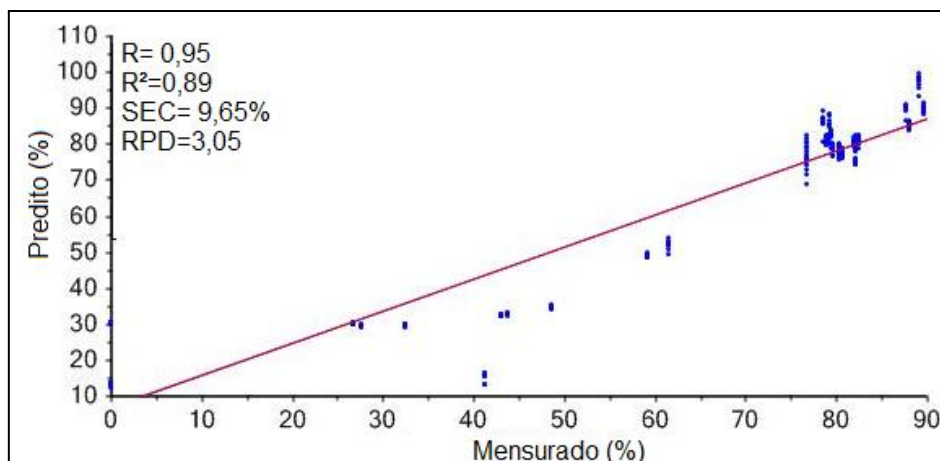


FIGURA 47 - VALORES REAIS E PREVISTOS PARA O MODELO DE CALIBRAÇÃO iPLS DA CRISTALINIDADE-FTNIR

Para a predição interna o modelo apresentou uma correlação de 0,94 com uma RPD de 3,00. O SEP foi de 9,83% (FIGURA 48).

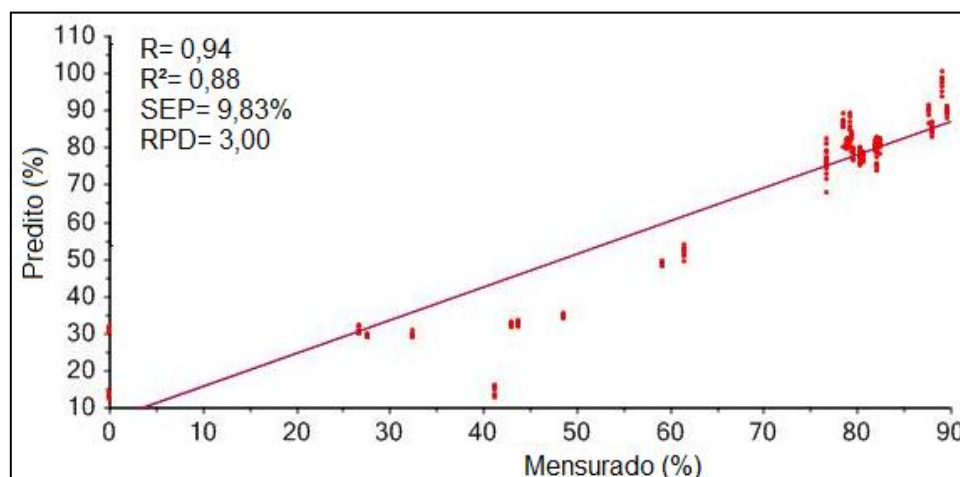


FIGURA 48 - VALORES REAIS E PREDITOS PARA CALIBRAÇÃO DO MODELO iPLS DA CRISTALINIDADE - VALIDAÇÃO INTERNA-FTNIR

O modelo de predição externa seguiu o mesmo padrão anterior, sendo 231 amostras para o conjunto de calibração e 99 amostras para o conjunto de previsão. Para calibração obteve-se uma correlação de 0,94; o SEC foi de 9,71% e a relação performance desvio (RPD) foi de 3,03 (FIGURA 49).

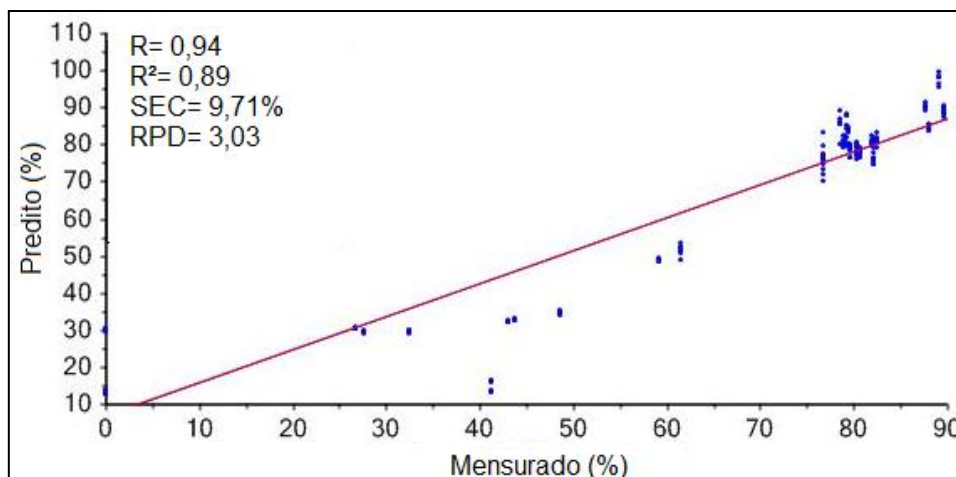


FIGURA 49- VALORES REAIS E PREVISTOS PARA O MODELO DE CALIBRAÇÃO iPLS DA CRISTALINIDADE COM SELEÇÃO DE AMOSTRAS PARA PREDIÇÃO EXTERNA- FTNIR

Para a predição externa o modelo apresentou uma correlação de 0,94 com um RPD de 3,08. O erro de predição do modelo (SEP) foi de 9,61% (FIGURA 50).

O gráfico dos coeficientes de regressão (FIGURA 51) mostra que a região seleciona apresenta grande representatividade na elaboração do modelo de faixas espectrais.

Entre os dois modelos desenvolvidos, ambos com 7 variáveis latentes, o que apresentou melhor calibração foi o construído com seleção de faixas espectrais (iPLS), apresentado os melhores valores de erro e de RPD.

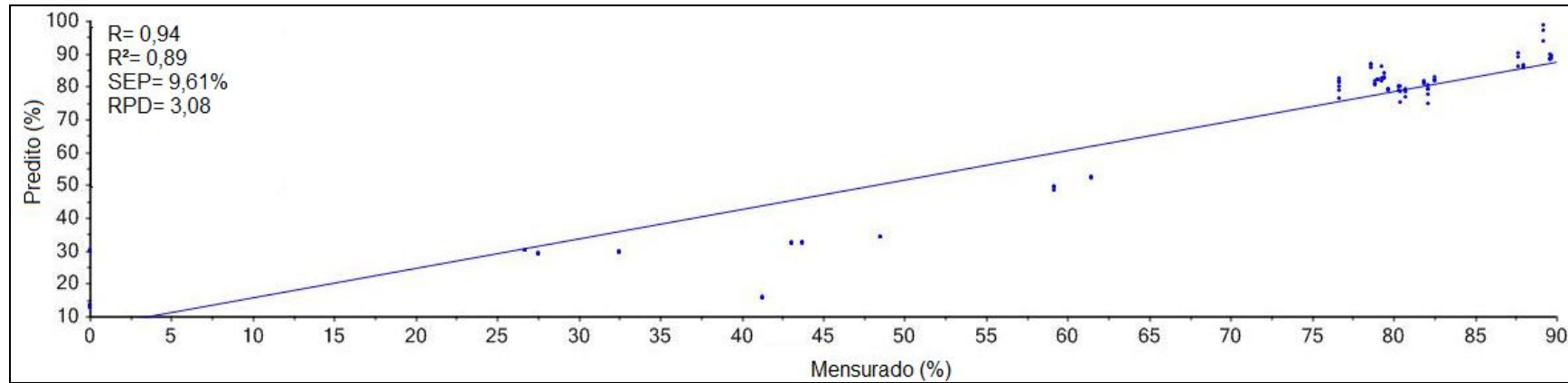


FIGURA 50- VALORES REAIS E VALORES PREDITOS PARA CALIBRAÇÃO DO MODELO iPLS DA CRISTALINIDADE - VALIDAÇÃO EXTERNA – FTNIIR

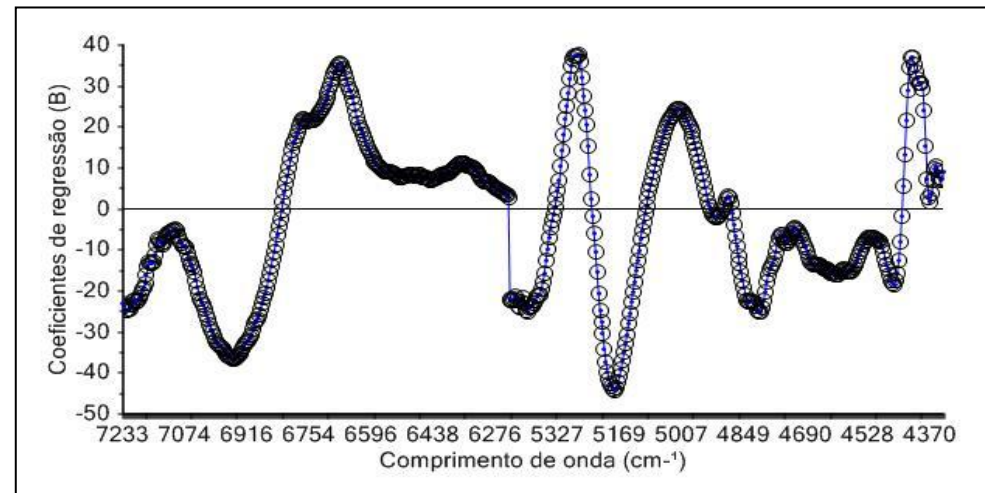


FIGURA 51- COEFICIENTES DE REGRESSÃO DO MODELO iPLS– FTNIR PARA CRISTALINIDADE

A TABELA 13 mostra o resultado para as 3 amostras por tratamento usadas na predição externa dos modelo elaborado através dos espectros FTNIR x valores mesurados pela técnica de raios-X.

TABELA 14- VALORES PREDITOS PELO MODELO GERADO PELOS ESPECTROS NO FTIR E VALORES MENSURADOS PELO DRX - CONTINUA

AMOSTRA	PREDITO	REFERÊNCIA	AMOSTRA	PREDITO	REFERÊNCIA
T0	81.93	79.22	T16	83.17	79.45
T0	86.02	79.22	T17	78.34	80.38
T0	82.55	79.22	T17	80.23	80.38
T1	98.8	89.18	T17	75.33	80.38
T1	93.91	89.18	T18	76.51	76.66
T1	97.09	89.18	T18	79.99	76.66
T2	74.89	82.14	T18	78.82	76.66
T2	77.72	82.14	T19	82.76	76.65
T2	79.5	82.14	T19	81.73	76.65
T3	86.94	78.61	T19	81.23	76.65
T3	85.93	78.61	T20	52.41	61.44
T3	86.8	78.61	T20	52.77	61.44
T4	86.53	87.97	T20	52.03	61.44
T4	85.89	87.97	T21	34.2	48.5
T4	86.15	87.97	T21	34.15	48.5
T6	89.67	89.63	T21	34.37	48.5
T6	88.81	89.63	T22	32.18	43.67
T6	88.06	89.63	T22	32.62	43.67
T5	86.33	87.68	T22	32.72	43.67
T5	88.92	87.68	T23	29.5	32.49
T5	90.12	87.68	T23	29.69	32.49
T7	88.5	89.66	T23	29.76	32.49
T7	89.41	89.66	T24	29.31	27.52
T7	89.33	89.66	T24	29.01	27.52
T8	82.06	79	T24	29.16	27.52
T8	82.11	79	T25	30.3	26.67
T8	82.26	79	T25	30.26	26.67
T9	80.99	78.88	T25	30.19	26.67
T9	81.83	78.88	T26	48.38	59.17
T9	80.69	78.88	T26	49.36	59.17
T10	79.22	79.65	T26	49.54	59.17
T10	79.11	79.65	T27	32.14	43.03
T10	79.14	79.65	T27	32.29	43.03
T11	81.58	81.88	T27	32.61	43.03
T11	80.76	81.88	T28	15.54	41.27
T11	81.37	81.88	T28	16.06	41.27

TABELA 15- VALORES PREDITOS PELO MODELO GERADO PELOS ESPECTROS NO FTIR E VALORES MENSURADOS PELO DRX – CONCLUSÃO

AMOSTRA PREDITO REFERÊNCIA			AMOSTRA PREDITO REFERÊNCIA		
T12	79.93	80.35	T28	15.75	41.27
T12	79.93	80.35	T29	13.68	0
T12	78.95	80.35	T29	13.16	0
T13	78.51	80.73	T29	13.36	0
T13	76.88	80.73	T30	30.36	0
T13	79.5	80.73	T30	30.01	0
T14	81.85	82.53	T30	30.23	0
T14	82.78	82.53	T31	13.51	0
T14	82.01	82.53	T31	13.22	0
T15	79.24	82.12	T31	13.41	0
T15	80.42	82.12	T32	12.76	0
T15	79.38	82.12	T32	12.93	0
T16	84.37	79.45	T32	13.16	0
T16	82.74	79.45			

5. CONCLUSÃO

Com base nos resultados do trabalho, pode-se concluir que:

- Todos os métodos para obter celulose com diferentes índices de cristalinidade foram eficientes;
- As amostras mais amorfas foram obtidas através do moinho de bolas;
- As amostras mais cristalinas foram obtidas por hidrólise ácida controlada;
- Houve a formação de celulose II nos tratamentos ácidos com maior concentração do ácido e maior tempo de hidrólise e em todos os tratamentos alcalinos podendo ser identificados nitidamente os picos através da técnica de DRX;
- A espectroscopia no infravermelho associada à calibração multivariada possibilitou desenvolver um modelo matemático capaz de prever a cristalinidade da celulose, sendo que tanto o FTIR como o FTNIR foram técnicas eficientes;
- Foram identificadas as principais regiões do espectro no infravermelho médio e próximo que correspondem à região cristalina da celulose;
- Através dos modelos gerados é possível quantificar o IC da celulose de forma mais rápida que a técnica padrão utilizada, DRX.
- O FTNIR quando comparado ao FTIR apresenta menor custo e também a possibilidade de mensuração pelos espectrofotômetros portáteis, o que a torna mais eficiente para essa análise.

6. RECOMENDAÇÕES

- Aprofundar a pesquisa, possibilitando avaliar qual região da celulose (cristalina, semicristalina ou amorfa), ou componente da madeira (celulose, hemicelulose e lignina) é responsável pela resistência mecânica da madeira.
- Com um modelo de predição do IC gerado através do infravermelho, o mesmo poderá ser aplicado em pesquisas que visam a produção de etanol de madeira, partindo-se do pré suposto que a digestibilidade enzimática da celulose para produção de açúcares fermentáveis seja influenciada pelo índice de cristalinidade e não somente pela lignina da madeira.

7. REFERÊNCIAS

ÅKERHOLM, M.; HINTERSTOISSER, B.; SALMÉN, L. Characterization of the crystalline structure of cellulose using static and dynamic FTIR spectroscopy. **Carbohydrate Research**. V.339, p.569-578, 2004.

ALVES, V.K.. **Otimização de carga moedora utilizando ferramentas de modelamento Matemático e simulação de moagem**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) - Universidade Federal de Minas Gerais. 86p., 2006.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standards pacties for infrared multivariate, quantitative analysis, E1655, vol. 03.06. West Conshohocken, Pennsylvania, USA, 2000.

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

ATALLA, R. H.; VANDERHART, D. L.. Studies on the structure of cellulose using Raman spectroscopy and solid state ¹³C NMR. In **Cellulose and Wood: Chemistry and Technology, Proceedings of the tenth Cellulose Conference**. Nova York: John Wiley and Sons, p.169-187, 1989.

BALAT, M., BALAT, H. CAHIDE O. Progress in bioethanol processing. **Progress in Energy and Combustion Science**, v.34, p.551-573, 2008.

BANSAL, P.; HALL, M.; REALFF, M. J.; LEE, J.H.; BOMMARIUS, A S.. Multivariate statistical analysis of X-ray data from cellulose: A new method to determine degree of crystallinity and predict hydrolysis rates. **Bioresource Technology**. Vol. 101, Pag 4461–4471; 2010.

BECK-CANDANEDO, S., ROMAN, M., GRAY, D. G. Effect of Reaction Conditions on the Properties and Behavior of Wood Cellulose Nanocrystal Suspensions. **Biomacromolecules**, v.6, p.1048-1054, 2005.

BISH, L.D.; POST, E.J.. **Reviews in Mineralogy Modern Powder Diffraction**. The Mineralogical Society of America, Washington, D.C., v.20, 1989.

BLANCO, M.; COELHO, J.; ITURRIAGA, H.; MASPOCH, S.; PAGES, J.. Calibration in non-linear near infrared reflectance spectroscopy: a comparison of several methods. **Analytica Chimica Acta**, p. 207 – 214, 1999.

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

BRANT, D.A.; FRENCH, A.D.; CHRIST, M.D.. Realistic conformational modeling of carbohydrates – application and limitations in the context of carbohydrate-high polymers. **Computer modeling of carbohydrate molecules**. ACS symposium series n. 430. American Chemical Society, Washington, p. 42–68, 1990.

BRAUN, B., DORGAN, J.R., CHANDLER, J.P., Cellulosic Nanowhiskers. Theory and Application of Light Scattering from Polydisperse Spheroids in the Rayleigh-Gans-Debye Regime. **Biomacromolecules**, v.9, p. 1525-1263, 2008.

BROWING, B.L..**The chemistry of cellulose and wood**. Ed. Interscience. Nova York. 689p. 1963.

BRUICE, P. Y.. **Química Orgânica**. 4 ed. São Paulo: Pearson/Prentice Hall, 2006.

BUIJS, K.; CHOPPIN, G.R.. Near-infrared studies of the structure of water. I. Pure water. **Journal of Chemical Physics**, v. 39, p. 2035, 1963.

CAMPESTRINI, E. Utilização de Equipamento NIRS (Near Infrared Reflectance Spectroscopy) nos estudos de valores nutricionais (Composição química e digestibilidade) de Alimentos para não ruminantes. **Revista Eletrônica Nutritime**, v. 2, n.5, p. 240 – 251, 2005.

CANEVAROLO JR., S.V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, p. 445, 2004.

CARNEIRO, M.E.. **Classificação de lâminas de madeira de *Pinus spp* por espectroscopia óptica**. 96f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal)-Setor de Ciências Agrárias. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

CEN, H.; HE, Y.. Theory and application of near infrared reflectance spectroscopy in determination of food quality trends. **Food Science and Technology**, v. 18, p. 72 – 83, 2007.

CHAKRABORTY, A., SAIN, M. AND KORTSCHOT, M.. **Cellulose microfibrils: A novel method of preparation using high shear refining and cryocrushing**. *Holzforschung*, v. 59, p.102- 107, 2005.

CHANZY, H.; PAILLET, M.; HAGEGE, M.. Spinning of cellulose from N-methyl morpholine N-oxide in the presence of additives. **Polymer**, v. 31, p.400–405, 1990.

CHEN, Y., SHARMA-SHIVAPPA, R.R., KESHWANI, D., CHEN, C.. Potential of agricultural residues and hay for bioethanol production. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v.2, p.276–290, 2007.

CHERIAN, B. M.; POTHAN, L. A.; NGUYEN-CHUNG, T.; GÜNTER, M.; KOTTAISAMY, M.; SABU, T.. Novel method for the synthesis of cellulose nanofibril whiskers from banana fibers and characterization. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, p.5617–5627, 2008.

CIOLACU, D.; CIOLACU, F.; POPA, V.I.. Amorphous cellulose – structure and Characterization. **Cellulose Chemical Technology**, v.45 (1-2), p.13-21, 2011.

CIOLACU, D.; POPA V. I. E RITTER, H.. Cellulose derivatives with adamantoyl groups. **Journal Applied Polymers Science**, v. 100, p.105, 2006.

CIOLACU D. E POPA, V. I.. Structural changes of cellulose determined by dissolution in aqueous alkali solution. **Cellulose Chemical Technology**,v.39, p.179, 2005.

D'ALMEIDA, M. L. O.. **Celulose e papel: tecnologia de fabricação de pasta celulósica**. 2. ed. v.1. São Paulo: IPT-SENAI, 1981.

DE MELO, J.C. P.. **Síntese e caracterização de derivados da celulose modificada com anidridos orgânicos – adsorção e termodinâmica de interação com cátions metálicos**. Dissertação - Universidade Estadual de Campinas Instituto de Química Laboratório de Termoquímica de Materiais Campinas – SP, 2007.

DETROY, R. W.; LINDENFELSER, L. A.; SOMMER, S.; ORTON, W. L.. Bioconversion of wheat straw to ethanol: Chemical modification, enzymatic hydrolysis, and fermentation. **Biotechnology and Bioengineering**, v.23, p. 1527-1335, 1981.

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

DUDLEY, R. L.; FYFE, C. A.; STEPHENSON, P. J.; DESLANDES, Y.; HAMER, G. K.; MARCHESSAULT, R. H.. High-resolution ¹³C CP-MAS-NMR spectra of solid cellulose oligomers and the structure of cellulose II. **Journal of the American Chemical Society**, v.105, p. 2469-2472, 1983.

DUFRESNE, A.. Interfacial phenomena in nanocomposites based on polysaccharide nanocrystals. **Composite Interfaces**, v. 10, p. 369 -387, 2003.

DUFRESNE, A.; CAVAILLE, J.Y.; VIGNON, M.R.. Mechanical behavior of sheets prepared from sugar beet cellulose microfibrils. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 64, p. 1185 -1194. 1997.

EARL, W. L.; VANDERHART, D. L. Observations by high-resolution C-13 NMR of cellulose-I related to morphology and crystal-structure. **Macromolecules**, v.14, p. 570 - 574, 1981.

EDGAR, C.D.; GRAY, D. G.. Smooth model cellulose I surfaces from nanocrystal suspensions. **Cellulose**, v.10, p. 299-306, 2003.

ELAZZOUI-HAFRAOUI, S.; NISHIYAMA, Y.; PUTAUX, J.L.; HEUX, L.; DUBREUIL, F.; ROCHAS, C.. The Shape and Size Distribution of Crystalline Nanoparticles Prepared by Acid Hydrolysis of Native Cellulose. **Biomacromolecules**, v.9, p.57-65, 2008.

CRANSTON, E.D.; EMILY, D. GRAY D.G. Morphological and Optical Characterization of Polyelectrolyte Multilayers Incorporating Nanocrystalline Cellulose. **Biomacromolecules**, v. 7, n. 9, 2006.

FENGEL, D.; STOLL, M.. Crystals of cellulose grown from TFA solution. **Wood Science Technology**, v.23, p.85-94, 1989.

FENGEL, D.; WEGENER, G.. **Wood chemistry: ultrastructure: reactions**. Berlin: W. De Gruyter, 1989.

FERRARI, R.. **Manuale della macinazione com mulini a tamburo rotante**, Faenza Editrice, 1985.

FERREIRA, M.C.. Multivariate QSAR. **Journal Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v.13, n.6, p.742-753, 2002.

FERREIRA, M. M. C. et al. **Quimiometria I: calibração multivariada: um tutorial**. Química Nova. v. 22, n.5, 1999.

FINK, H.P.; HOFMANN, D.; PHILIPP, B.. Some aspects of lateral chain order in cellulose from X-ray scattering. **Cellulose**. Vol.2 pag.51–70. 1995.

FONSECA, A.T.. Moinho de bolas de marcha descontínua. **Revista da Sociedade Portuguesa de Cerâmica e Vidro**, v.2, n. 1, p. 11-21, 1983.

FORD, E.N. J.; MENDON, S.K.; THAMES, S. F.; RAWLINS, J W.. X-ray Diffraction of Cotton Treated with Neutralized Vegetable Oil-based Macromolecular Crosslinkers. **Journal of Engineered Fibers and Fabrics**. Vol. 5, 2010.

FROMMER, J.. Scanning tunnelling microscopy and atomic force microscopy in organic chemistry. **Angewandte chemie international**, v.31, p.1298-1328, 1992.

GAGNON, G.R.; RIGDAL, R.; SCHUAL-BERKE, J.; BILODEAU, M.; BOUSFIELD, D.W. The effect of nano-fibrillated cellulose on the mechanical properties of polymer films. **TAPPI**, 2010.

GARDNER, J.A.F. e HILLIS, W. E.. The Influence of extractives on the pulping of wood. **Wood extractives**. New York: Academic, 1962.

GELADI, P.; KOWALSKI, B. R., **Partial Least-Squares Regression: A Tutorial Analysis Chemical**. Acta 185 pag.1-17 1986.

GIVENS, D. I.; DEAVILLE, E.R.. The principles, practices and some future applications of near infrared spectroscopy for predicting the nutritive value of foods for animals and humans. **Nutrition Research Reviews**, v. 10, p. 83 – 114, 1997.

GOMEZ, C. H. R. J. **Sacarificação da hemicelulose do bagaço de cana-de-açúcar e sua fermentação por *Pachysolen tannophilus***. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 1985.

GULLICHSEN J.; PAULAPURO, H.. Forest products chemistry. **Papermaking science and technology**, 2000.

GÜMÜŞKAYA, E.; USTA. M. Dependence of chemical and crystalline structure of alkali sulfite pulp on cooking temperature and time. **Carbohydrate polymers**, v. 65, p. 461-468, 2006.

HABIBI, Y.; DUFRESNE, A.. Highly filled bionanocomposites from functionalized polysaccharide nanocrystals. **Biomacromolecules**, v.9, p. 1974-1980, 2008.

HABIBI, Y.; FOULON, L.; AGUIÉ-BÉGHIN, V.; MOLINARI, M.; DOUILLARD, R.. Langmuir–Blodgett films of cellulose nanocrystals: Preparation and characterization. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.316, p. 388-397, 2007.

HAIR, J.F.; W.C. BLACK; BABIN, B.J.; ANDERSON R.E.; R.L TATHAM.; **Análise multivariada de dados**. 6ª ed. Tradução Adonai Schlup Sant’Anna. Prentice-Hall. Upper Saddle River, New Jersey, 730p. 2009.

HANLEY, S. J.; GIASSON, J.; REVOL, J.F.; GRAY, D. G.. Atomic force microscopy of cellulose microfibrils - comparison with transmission electron-microscopy. **Polymer**, v.33, p.4639-4642, 1992.

HARRIS, D.C.; BERTOLUCCI, M.D.. **Symmetry and Spectroscopy, and Introduction to Vibrational and Eletronic Spectroscopy**. Nova York, Dover Publications, 1978.

HASSAN, E.A.; HASSAN, M.L.; OKSMAN,K.. Improving bagasse pulp paper sheet properties with microfibrilated cellulose isolated from xylanase-treated bagasse. **Wood and Fiber Science**, v.43, n.1, 2011.

HELPER, G. A.; FERRÃO, M.A. ; FERREIRA, C. DE V. ; HERMES, N.. Aplicação de métodos de análise multivariada no controle qualitativo de essências alimentícias empregando espectroscopia no infravermelho médio. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26, n. 4, 2006.

HENDRIKS, A.; ZEEMAN, G.. Pretreatment to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v.100, p.10-18, 2009.

HENG, P.W.S.; KOO, O.M.Y.. A study of the effects of the physical characteristics of microcrystalline cellulose on performance in extrusion spheronization. **Pharmaceutical Research**, v.18, n.4, p. 480-487, 2001.

HENRIKSSON, M.; BERGLUND, L. A.; ISAKSSON, P.; LINDSTROM, T.; NISHINO, T. Cellulose nanopaper structure of high toughness. **Biomacromolecules**, v.9, p. 1579–1585, 2008.

HERZOG, R.O.; JANCKE, W.. Röntgenspektrographische Beobachtungen an Zellulose. **Zeitschrift für Physikalische**, v. 3. p.196–198, 1920a.

HERZOG, R.O.; JANCKE, W.. Über den physikalischen Aufbau einiger hochmolekularer organischer Verbindungen. **Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft**, v. 53. p.2162–2164, 1920b.

HERZOG, R.O.; JANCKE, W.; POLANYI, M.. Röntgenspektrographische Beobachtungen an Zellulose. II. v.3, p.343–348, 1920. Disponível em: www.springerlink.com/content/0939-7922/.

HERMANS P. H. E.; WEIDINGER A.. Quantitative Investigation of the X-Ray Diffraction Picture of Some Typical Rayon Specimens: Part I. **Journal of the American Chemical Society**, v. 68, p.2547, 1946.

HERRMANN, K.; GERNGROSS, O.; ABITZ, W.. Zur röntgenographischen Strukturforschung des Gelatinemicells. **Zeitschrift für Physikalische Chemie B**. v. 10. p.371–394, 1930.

HERRICK, F. W.; CASEBIER, R. L.; HAMILTON, J. K.; SANDBERG, K. R.. Microfibrillated Cellulose: Morphology and accessibility. **Journal Applied Polymers Science**, v. 37, p.797–813, 1983.

HENRIKSSON, M.. Cellulose nanofibril networks and composites- preparation, structure and properties. **American Chemical Society Publications**, 2008.

HESS, K.; KISSIG, H.. Zur Kenntnis der Hochtemperatur-Modifikation der Cellulose (Cellulose IV). **Zeitschrift Physikalische Chemie**, v.49, p. 235-239, 1941.

HESS, K.; TROGUS. C.. Über Ammoniak-Cellulose. **Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft**, v. 70, p.1788–1799, 1935.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R.. **Princípios de Análise Instrumental**. 6. ed. Porto Alegre, 2009.

HON, D.N.S.; SHIRAISHI, N. Wood and cellulosic chemistry. Marcel Dekker. ed.2, 928p. 2000

HORII, F.; HIRAI, A.; KITAMARU, R. Solid-state high-resolution ¹³C NMR studies of regenerated cellulose samples with different crystallinities. **Polymer Bulletin**, v.8, p.163, 1982.

HORII, F., HIRAI, A.; KITAMARU, R. CP=MAS C-13 NMR approach to the structural-analysis of cellulose. **Polymers for Fibers and Elastomers**, v.260, n.27, ACS Symposium Series, American Chemical Society. 1987a.

HORII, F., HIRAI, A.; KITAMARU, R.. CP=MAS C-13 NMR spectra of the crystalline components of native cellulose. **Macromolecules**, v.20, p.2117-2120, 1987b.

HU, X. P.; HSIEH, Y. L. Effects of Dehydration on the Crystalline Structure and Strength of Developing Cotton Fibers. **Textile Research Journal**, v. 71, n.3, p.231–239, 2001.

HUBBE, M.A.; ROJAS, O. J.; LUCIA, L. A.; SAIN, M.. Cellulosic Nanocomposites: A review. **Bioresources**, v.3,n.3, p.929-980, 2008.

IOELOVICH, M.. Structure and properties nano-particles used in paper compositions. **XXI TECNICELPA CONFERENCE AND EXHIBITION**. Lisboa, Portugal, 2010.

IYER, P. B.; SREENIVASAN, S.; CHIDAMBARESWARAN, P. K.; BATIL, N. B.; SUNDARAM, V. Induced Crystallization of Cellulose in Never-Dried Cotton Fibers. **Journal Applied Polymers Science**, v.42, p.1751–1757, 1991.

IWAMOTO S.; NAKAGAITO, A.N. YANO, H. Nano-fibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites. **Applied Physics A -Materials Science & Processing**, n.89, p.461–466, 2007.

IWAMOTO, S.; NAKAGAITO, A. N.; YANO, H.; NOGI, M.. Optically Transparent Nanofiber Paper. **Advanced Materials**, v.81, p.1109–1112, 2005.

JEAN, B.; DUBREUIL, F.; HEUX, L.; COUSIN, F.. Probed by Neutron Reflectivity and AFM. Langmuir, **Structural Details of Cellulose Nanocrystals/Polyelectrolytes Multilayers**, v.24. p. 3452-3458, 2008.

KADLA, J. F.; GILBERT, R. D.. Cellulose structure: a review. **Cellulose Chemical Technology**, v. 34, p. 197, 2000.

KELLNER, R.; J.M.; OTTO, M.; VALCARCEL, M.; , M.H.. **Analytical Chemistry: A Modern Approach to Analytical Science**, WILEY-VCH, 2. ed., 2004.

KENNEDY, B.; PHILLIPS, B.; WEDLOCK, B.; WILLINS, P. A.. **Cellulose and its derivate: chemistry, biochemistry and applications**, Nova York, John Wiley,1985.

KLEMM, D.; SCHMAUDER, H.P.; HEINZE, T.H.. **Cellulose, in Biopolymers: Biology, Chemistry, Biotechnology, Applications, Polysaccharide II**, Vol. 6, Wiley-VCH, Weinheim, p. 275, 2002.

KLEMM, D.; PHILIPP, B.; HEINZE, T.; HEINZE, U., WAGENKNECHT, W., **Comprehensive Celulose Chemistry**, Wiley-VCH, Weinheim, v. 1, p. 10-250,1998.

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

KOBAYASHI, S.; SAKAMOTO, J.; KIMURA, S.. In vitro synthesis of cellulose and related polysaccharides. **Progress in Polymer Science**, v.26, p.1525-1560, 2001.

KONDO T.; TOGAWA, E.; BROWN, R. M., JR. Nematic Ordered Cellulose: A Concept of Glucan Chain Association. **Biomacromolecules**, v.2, p. 1324-1330, 2001.

KOSARIC, N.; VARDAR-SUKAN, F.. Potential Source of Energy and Chemical Products. **The Biotechnology of Ethanol: Classical and Future Applications**, Wiley-VCH, Weinheim, 2001.

KRÄSSIG, H.A., **Cellulose: Structure, Accessibility and Reactivity**. Gordon and Breach Science Publishers: Yverdon, Switzerland. 376p. 1993.

KUUTTI, L., PELTONEN, J., PENE, J.; TELEMAN, O. Identification and surface-structure of crystalline cellulose studied by atomic force microscope. **Journal of microscopy**, Oxford, v.178, p.1-6, 1995.

LANGAN, P.; NISHIYAMA, Y.; CHANZY, H. X-ray structure of mercerized cellulose II at 1 angstrom resolution. **Biomacromolecules**. Vol.2, n.2,pag. 410-416, 2001.

LEE, S. H.; TERAMOTO, Y.; ENDO, T.. Enzymatic saccharification of woody biomass micro/nanofibrillated by continuous extrusion process I -effect of additives with cellulose affinity. **Bioresource Technology**, v.100,n.1, p.275-279, 2009.

LUU, W.T.; BOUSFIELD, D.W.; KETTLE. J.. Application of nano-fibrillated cellulose as a paper surface treatment for inkjet printing. Papercom symposium, .2222, 2011.

MANTANIS, G. I.; YOUNG, R. A.; ROWELL, R. M.. Swelling of Compressed Cellulose Fiber Webs in Organic Liquids. **Cellulose**, v.2, n.1, p.1-22. 1995.

MARCHESSAULT, R. H. ; LIANG, C. Y. The infrared spectra of crystalline polysaccharides VIII. **Xylans**, v. 59, p. 357-376, 1962.

MC MILLAN, J.D.; HIMMEL, M.E.; BAKER, J.O.; OVEREND, R.P.. Pretreatment of lignocellulosic biomass. Enzymatic Conversion of Biomass for Fuels Production, **ACS Symposium Series**, v. 566. ACS, Washington, DC, p. 292–324, 1994.

MEYER, K. H.; MISCH, L. Positions des atomes dans le nouveau modeéle spatial de la cellulose. **Helvetica Chimica Acta**, v.20, p.232-245, 1937.

MIMMS, A.. Kraft pulping, a compilation of notes. Atlanta. **TAPPI PRESS**. ed.2, 181p, 1993.

MORAIS, S. L.DE.; NASCIMENTO, E. A. DO.; MELO, D. C. DE. Análise da madeira de *Pinus oocarpa* parte I – quantification of macromolecular components and volatile extractives. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v. 29, n.3, maio/jun. 2005.

NAES, T.; ISAKSSON, T.; FEARN, T.; DAVIES, T.. A User-friendly Guide to Multivariate Calibration and Classification. **NIR Publications**, 2002.

NAKAGAITO, A. N.; YANO, H. The effect of fiber content of mechanical and thermal expansion properties of biocomposites based on micro fibrillated cellulose. **Cellulose**, v.15, p.555–559, 2008.

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

NIEMEYER, J.; CHEN, Y.; BOLLAG, J.M. Characterization of humic acids, composts and peat by diffuse reflectance Fourier-transform infrared spectroscopy. **Soil Science Society of America Journal**, v.56, p. 130-135, 1992.

NISHIKAWA, S.. On the spectrum of X-rays obtained by means of lamellar or fibrous substances. **Proceedings Mathematical Physical Society Tokyo**, v. 7, p.296–298. 1914.

NISHIKAWA, S.;ONO, S.. Transmission of X-rays through fibrous, lamellar and granular substances. **Proceedings Mathematical Physical Society Tokyo**, v. 7, p.131–138, 1913.

NISHIYAMAN, Y.; KUGA, S.; OKANO, T..Mechanism of mercerization revealed by X-ray diffraction. **Journal of Wood Science**, 46, 452-457, 2000.

OSBORNE, B.; FEARN, T.; HINDLE, P..**Practical NIR Spectroscopy**. 2 ed., Longman Scientific & Technical, Harlow, 1993.

OSBORNE, B. G.; FEARN, T. **Near infrared spectroscopy in food analysis**. Longman Scientific & Technical, Nova York:,1988.

O’SULLIVAN, A. C.. Cellulose: the structure slowly unravels. **Cellulose**, v.4, p. 173. 1997.

OTTO, M.. **Chemometrics: statistics and computer application in analytical chemistry**. Weinheim, Wiley-VCH, 2007.

OZAKI, Y.; W. F.; ALFRED A.. **Near-infrared spectroscopy in food science and technology**. Wiley Inter-science, 2007.

PÄÄKKÖ, M.; ANKEFORS, M.; KOSONEN, H.; NYKÄNEN, A.; AHOLA, S.; ÖSTERBERG, M.; RUOKOLAINEN, J.; LAINE, J.; LARSSON, P.T.; IKKALA, O.; LINDSTRÖM, T.. Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. **Biomacromolecules** v.8, n.6, p.1934-1941, 2007.

PAULAPURO, H.; LEVLIN, J.; SODERHJELM, L.. **Papermaking Science and Technology**; Finnish Paper Engineer’s Association; Technical Association of Pulp and Paper Industry, 2000.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G.M.; KRIZ, G.S.. **Introdução à Espectroscopia**. Tradução de: Barros, Pedro. 4. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010.

PAYEN, A.. Memoire sur la composition du tissu propre des plantes et du ligneux. **Comptes Rendus de l'Académie des Sciences**, v.7, p.1052–1056, 1838.

PODSIADLO, P.; CHOI, S.-Y.; SHIM, B.; LEE, J.; CUDDIHY, M.; KOTOV, N. A.. Molecularly Engineered Nanocomposites: Layer-by-Layer Assembly of Cellulose Nanocrystals. **Biomacromolecules**, v.6, p. 2914-2918, 2005.

POTULSKI, D.C.. **Efeito da incorporação de microfibrilas de celulose sobre as propriedades do papel**. 2011, 75 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal)- Universidade Federal do Paraná.

PURZ, H. J.; GRAF, H.; FINK, H. P.. Electron-microscopic investigations of fibrillar and coagulation structures of cellulose. **Papier**, v.49, p.714, 1995.

RALPH, J.. **Estrutura da lignina, descobertas recentes**. Simpósio brasileiro de química da lignina e outros componentes da madeira. Guaratingueta, Brasil, pag. 97–112, 1999.

RIECKMANN, T.. **Laboratory: Decomposition of Cellulose (Pyrolysis)**. 2006. Disponível em: http://www.av.fhkoeln.de/professoren/riECKmann/chemischeprozessetechnik/lab_pyrolysis/pyrolysis.html, acesso em: Abril/2011.

RIBEIRO M.J.P.M.; ABRANTES J. C. C.. Moagem em Moinho de Bolas: Estudo de algumas Variáveis e Otimização Energética do Processo. **Cerâmica Industrial**, v.2, n.6, 2001.

RODRIGUES, A.R.. **Estudo de caso: moagem semi-autógena e de bolas**. Monografia, 2010. Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto –MG.

ROHWEDDER, J. J. R.. **Espectroscopia no infravermelho próximo**. Curso oferecido pelo Departamento de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Paraná, 2006.

SALMÉN, L.; ÅKERTHOLM, M.; HINTERSTOISSER, B.. **Polyssaccharides: Structural Diversity and Functional Versatility**, Editado por: Severian Dumitriu. Nova York, 2005.

SAMIR, M.A.S.A.; ALLOIN, F.; DUFRESNE, A.. Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field. **Biomacromolecules**, v.6, p.612-626, 2005.

SARKO, A.. **Wood and Cellulosics: Industrial utilization, biotechnology, structure and properties**; Kennedy, J. F. Ed.; Ellis Horwood: Manchester, UK p 55-70, 1987.

SCAFI, S.H.F.. **Sistema de Monitoramento em Tempo Real de Destilações de Petróleo e Derivados Empregando a Espectroscopia no Infravermelho Próximo** 196 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

SCAFI, S.H.F., PASQUINI, C.; Identification of Counterfeit Drugs Using Near-Infrared Spectroscopy for Identification of Falsified, **The Analyst**, v.126, p. 2218-2224, 2001.

SCHWANNINGER, M.; RODRIGUES, J.C.; PEREIRA, H.; HINTERSTOISSER, B.. Effects of short-time vibratory ball milling on the shape of FT-IR spectra of wood and cellulose, **Vibrational Spectroscopy**, v. 36, p. 23–40, 2004.

SCHERRER, P.. **Bestimmung der Grosse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen**. Göttinger Nachr. p. 98–100, 1918.

SCHERRER, P.. **Bestimmung der inneren Struktur und der Grosse von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen**, 3. ed. Spamer, Leipzig, 1920.

SCHIMLECK, L.R.; MORA, C.; DANIELS, R.F. Estimation of the physical wood properties of green *Pinus taeda* radial samples by near infrared spectroscopy. **Canadian Journal Forestry Resource**, v.33, p. 2297-2305, 2003.

SEGAL, L.; CREELY, J.J.; MARTIN, A.E.; CONRAD, SEGAL, L.; CREELY, J.J.; MARTIN, A.E.; CONRAD, C.M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. **Textile Research Journal**, v.29, n.10, p.786-794, 1959.

SHI, J.; XING, D.; LI, J.. FTIR Studies of the Changes in Wood Chemistry from Wood Forming Tissue under Inclined Treatment. **Energy Procedia**, v.16, p 758-762, 2012.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A.. **Princípios de Análise Instrumental**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.

SKOOG, D. A et al. **Fundamentos de química analítica**. 8. ed. Madrid: Thomson-Paraninfo, 2005.

SIESLER, H. W.; OZAKI, Y.; KAWATA, S.; HEISE, M. **Near Infrared Spectroscopy: Principle, Instrumentation and Applications**. John Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2002.

SILVA FILHO, E. C. da. **O polissacarídeo natural celulose quimicamente modificado no uso da remoção de cátions e termoquímica da interação na interface sólido/líquido**. 2008. Tese - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, SP.

SILVA, D DE J; D'ALMEIDA, M. L. O. Nanocristais de celulose. Artigo técnico **O papel**, v. 70, n. 07, p. 34 – 52, 2009.

SILVERSTEIN, R. M.; FRANCIS X. R.; KIEMLE, D. J.W.. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SJÖSTRÖM, E. **Wood Chemistry fundamentals and applications**. Nova York. Academic Press. 223p. 1981.

SMITH, K.D.; **Metals Handbook: Diffraction Methods**, v.10, p.326-355, 1981.

SOUZA LIMA, M.M., BORSALI, R. Rodlike Cellulose Microcrystals: Structure, Properties, and Applications. **Macromolecular Rapid Communications**, v.25, p.771-787, 2004.

SPENCE, K.L.. **Processing and Properties of Microfibrillated Cellulose**. 269p. Dissertação (PhD Forest Biomaterials) – North Carolina State University. 2011.

SOTELO, F. F.. **Aplicação da espectroscopia de infravermelho próximo na caracterização de petróleo**. Simulação de uma unidade de destilação atmosférica. Tese (Doutorado) Universidade de São Paulo, 2006.

STAUDINGER, H.; HEUER, W.Über hochmolekulare Verbindungen. 33. Mitteilung. Beziehungen zwischen Viskosität und Molekulargewicht bei Polystyrolen. **Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft**, v.63, p.222–234, 1930.

STELTE, W.; SANADI, A. R.. Preparation and Characterization of Cellulose Nanofibers from Two Commercial Hardwood and Softwood Pulps. **Industrial Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 24, p. 11211-11219. 2009.

SUGIYAMA, J.; OKANO, T.; YAMAMOTO, H.; HORII, F.; ODANI, H.. Experimental evidence for a triclinic system in native cellulose. **Abstracts of papers of the American Chemical Society** 199, Cell, parte 1, Boston. Pag.31. 1990.

SUGIYAMA, J.; VUONG, R.; CHANZY, H. Electron diffraction study on the two crystalline phases occurring in native cellulose from an algal cell wall. **Macromolecules**, v. 24, p.4168–4175,1991.

TAHERZADEH, M.J.; KARIMI, K. Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: A review. **International Journal Molecular Science**, v.9, p.1621-1651, 2008.

TANIGUCHI, T.; OKUMURA, K. NEW FILMS PRODUCED FROM MICROFIBRILLATED NATURAL FIBERS. **POLYMER INTERNATIONAL**, v.47, p.291–294, 1998.

TASKER, S.; BADYAL, J.P.S.; BACKSON, S.C.E.; RICHARDS, R.W. Hydroxyl accessibility in celluloses. **Polymer**, vol. 35, pag. 4717, 1994.

TERAMOTO, Y.; TANAKA, N.; LEE, S.H.; ENDO, T.. Pretreatment of eucalyptus wood chips for enzymatic saccharification using combined sulfuric acid-free ethanol cooking and ball milling. **Biotechnology and Bioengineering**, v.99, n.1, p.75-85, 2008.

TSUCHIKAWA, S.; HIRASHIMA, Y.; SASAKI, Y.; ANDO, K..Near-infrared spectroscopic study of the physical and mechanical properties of wood with meso- and micro-scale anatomical observation. **Applied Spectroscopy**, v. 59, p.86-93, 2005.

TSUCHIKAWA, S.; YONENOBU, H.; SIESLER, H. W.. Near-infrared spectroscopic observation of the ageing process in archaeological wood using a deuterium exchange method. **Analyst**, v.130, p.379–384, 2005.

TSUCHIKAWA, S.; SIESLER, H.W.. Near-Infrared spectroscopy monitoring of the diffusion process of deuterium-labeled molecules in wood. Part I. Softwood. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 57, p. 667-674, 2003.

TURBAK, A. F.; SYNDER, F. W.; SANDBERG, K. R. Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: properties, uses, and commercial potential. **Journal Applied Polymers Science**, v. 37, p.815–827, 1983.

UETANI, K; YANO, H.. Nanofibrillation of Wood Pulp Using a High-Speed Blender. **Biomacromolecules**, 2010.

WANG, S.; CHENG, Q.; RIALS, T.G.; LEE, S-H.. **Cellulose Microfibril/Nanofibril and its Nanocomposites**. 8 Pacific Rim Bio-Based Composites Symposium. Tennessee Forest Products Center, University Tennessee, 2006.

WANG, B.; SAIN, M.. Isolation of nanofibers from soybean source and their reinforcing capability on synthetic polymers. **Composites science and technology**, v.67, p. 2521-2527, 2007.

WISE, B. M.; GALLAGHER, N. B. **PLS toolbox for use with MATLAB**. version 3. Engevector Research, Inc., 2003.

WOLD, S.; SJÖSTRÖM. M.; ERIKSSON, L. **PLS-regression: a basic tool of chemometrics**. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**. v. 58, p. 109 -130, 2001.

YANO, H; NAKAGAITO, A.N. the effect of morphological changes from pulp fiber towards nano-scale fibrillated cellulose on the mechanical properties of high-strength plant fiber based composites. **Applied Physics A- -Materials Science & Processing**, n.78, p.547–552, 2004.

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

YONENOBU, H.; TSUCHIKAWA, S.. **Applied Spectroscopy**, v.57, p.667-674, 2003.

ZHAO, H.P.; FENG, XI.Q.; GAO, H... **Applied Physics Letters**, v.90, 2007.

ZIMMERMAN, T.; POHLER, E.; GEIGER, T. Cellulose fibrils for polymer reinforcement. **Advanced engineering materials**, v.6, p.754– 761. 2004.

ZUGENMAIER, P. **Crystalline Cellulose and Derivatives: Characterization and Structures**, Springer Series in Wood Science, Berlin , p. 175-206, 2008.

ZUGENMAIER, P., Conformation and packing of various crystalline fibers. **Progress in Polymer. Science.**; v. 26, p. 1341.2001.