

**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS CURSO DE
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

JÉSSICA PAULINE NUNES MARINHO

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE
PARA REFORÇO EM NANOBIOCOMPÓSITOS**

BELO HORIZONTE

2017

JÉSSICA PAULINE NUNES MARINHO

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE
PARA REFORÇO EM NANOBIOCOMPÓSITOS

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado no Curso de Graduação em
Engenharia de Materiais do Centro
Federal de Educação Tecnológica de
Minas Gerais como requisito principal
para obtenção do título de bacharel em
Engenharia de Materiais

Orientador: Dra. Danielle Marra de Freitas Silva Azevedo

BELO HORIZONTE

2017

JÉSSICA PAULINE NUNES MARINHO

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE
PARA REFORÇO EM NANOBIOCOMPÓSITOS

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado no Curso de Graduação em
Engenharia de Materiais do Centro
Federal de Educação Tecnológica de
Minas Gerais como requisito principal
para obtenção do título de bacharel em
Engenharia de Materiais

Aprovado em 12 de dezembro de 2017

BANCA EXAMINADORA

Prof.: Dra. Danielle Marra de Freitas Silva Azevedo

Prof.: Dra. Aline Bruna da Silva

Prof.: Dr. Sidney Nicodemos da Silva

AGRADECIMENTO

À minha querida orientadora, Danielle Marra pelo empenho, dedicação e carinho com que conduziu a orientação desta monografia. Sua paciência e incentivo foram fundamentais para a conclusão deste trabalho.

Aos professores da banca, Alina Bruna Silva e Sidney Nicodemos, pela compreensão e apoio.

Aos professores Francisco Pazzini, Andréa Rodrigues M. Guimarães e Carolina Morelli, pela solidariedade.

Aos meus pais por investirem na minha educação.

A todos os professores do curso, que foram tão importantes na minha vida acadêmica e no desenvolvimento desta monografia.

*“A vida não é o que a gente viveu, e
sim o que a gente recorda, e como
recorda para contá-la.”*

Gabriel Garcia Marques

RESUMO

A celulose é o polímero natural mais abundante na natureza destacando-se pelas propriedades mecânicas, além de biodegradabilidade e biocompatibilidade, o que torna seu uso potencial na produção de nanobiocompósitos. Neste trabalho nanocristais de celulose (NCC) foram produzidos e caracterizados com o objetivo de avaliar a sua potencial aplicação como fase de reforço em nanobiocompósitos a base de poli(succinato de butileno) - PBS. Os NCC foram produzidos a partir do algodão comercial pelo processo de hidrólise ácida utilizando solução de ácido sulfúrico seguido de neutralização por diálise. O material resultante, assim como o algodão comercial, foi caracterizado utilizando as seguintes técnicas: Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise Termogravimétrica (TGA). Para avaliar a capacidade de reforço dos NCC, nanobiocompósitos de PBS com 5 % em massa de NCC foram produzidos pelo método *casting*, utilizando uma suspensão de NCC dispersos em clorofórmio. Análises de FTIR revelaram que o material produzido possui as principais bandas características da celulose, sem indícios de degradação. As análises de DRX indicaram que a hidrólise ácida não ocasionou degradação do material, mas ocasionou aumento de cristalinidade. As imagens obtidas pelo MEV permitiram observar a morfologia das fibras de algodão e os nanocristais aglomerados, devido ao processo de liofilização. O ensaio de lente polarizada confirmou a existência dos NCC dispersos em solução. Devido a dificuldades na produção dos filmes pela técnica de *casting* não foi possível verificar a eficiência mecânica do reforço de NCC nos nanobiocompósitos com PBS. Entretanto, o procedimento realizado no presente trabalho mostrou-se eficaz na produção de NCC dispersos em solução, apresentando potencial aplicação como reforço em nanobiocompósitos de matriz polimérica.

Palavras chave: hidrólise ácida, nanocristais de celulose, nanobiocompósitos.

ABSTRACT

Cellulose is the most abundant natural polymer in nature, being distinguished by mechanical properties, biodegradability and biocompatibility, which makes its potential use in the production of nanobiocomposites. In this work, cellulose nanocrystals (CNC) were produced and characterized in order to evaluate their potential application as a reinforcement phase in poly(butyl succinate) (PBS) based nanobiocomposites. CNCs were produced from commercial cotton by the acid hydrolysis process using sulfuric acid solution followed by neutralization by dialysis. The resulting material, as well as commercial cotton, was characterized using the following techniques: Fourier transform infrared (FTIR), X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Thermo gravimetric Analysis (TGA). To evaluate the strength of NCC, nanobiocomposites of PBS with 5% by mass of NCC were produced by the casting method using a suspension of CNC dispersed in chloroform. FTIR analysis revealed that the material produced has the main characteristic bands of cellulose, with no evidence of degradation. The XRD analyzes indicated that acid hydrolysis did not cause degradation of the material, but caused an increase in crystallinity. The SEM images allowed observing the morphology of the cotton fibers and the agglomerated nanocrystals due to the lyophilization process. The polarized lens assay confirmed the existence of dispersed CNCs in solution. Due to difficulties in the production of the films by the casting technique it was not possible to verify the mechanical efficiency of the CNC reinforcement in the nanobiocomposites with PBS. However, the procedure performed in the present work proved effective in the production of CNC dispersed in solution, presenting potential application as reinforcement in nanobiocomposites of polymer matrix.

Keywords: acid hydrolysis, cellulose nanocrystals, nanobiocomposites.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Formação da cadeia de celulose pela união de unidades de β -D- glicose	14
Figura 2 - Representação esquemática da estrutura da fibra de celulose	15
Figura 3 - Representação das células unitárias dos polimorfos I α e I β	17
Figura 4 - Representação esquemática do processo de obtenção de nanocristais de celulose (NCC)	20
Figura 5 - Representação de modificações por adsorção	24
Figura 6 - Representação de modificações covalentes	24
Figura 11 - Policondensação do 1,4-butanodiol com o ácido succínico	31
Figura 12 - Representação esquemática dos métodos utilizados	33
Figura 13 - Produção dos nanocristais de celulose	34
Figura 14 - Representação esquemática do ensaio com lente polarizada	36
Figura 15 - Representação do preparo dos filmes pelo processo <i>casting</i>	38
Figura 16 - Suspensão após hidrólise ácida do algodão comercial	39
Figura 17 - Esterificação dos grupos hidroxila	39
Figura 18 - FTIR das amostras de algodão antes e após hidrólise ácida Fonte: Próprio autor	40
Figura 19 – Difractogramas do algodão antes e após hidrólise ácida	42
Figura 20 - MEV das fibras de algodão antes e após hidrólise ácida	44
Figura 21 - Fotografia da suspensão dos nanocristais de celulose	45
Figura 22 - TGA das fibras de algodão antes e após hidrólise ácida	46
Figura 23 – Resultado da análise de FTIR do PBS	47
Figura 24 – Resultado da análise de DSC do PBS	48

Figura 25 - Filme de PBS obtido pelo método <i>casting</i>	49
Figura 26 - Filmes produzidos em diferentes condições.....	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Porcentagem dos componentes de algumas fibras naturais.....	16
Tabela 2 – Dimensões das estruturas de celulose purificadas.....	18
Tabela 3 - Métodos de obtenção de nanoestruturas de celulose (continua)	20
Tabela 4 - Propriedades mecânicas de algumas fibras naturais e sintéticas	27
Tabela 5 - Índice de Cristalinidade do algodão e do algodão após a hidrólise	43

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	13
2.1 Objetivo geral.....	13
2.3 Objetivos específicos.....	13
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3.1 Celulose.....	14
3.2 Produtos celulósicos purificados.....	18
3.3 Métodos de obtenção dos nanocristais de celulose - NCC.....	19
3.4 Modificações de superfície.....	23
4 Biocompósitos	26
4.1 Utilização de nanocristais de celulose na produção nanobiocompósitos para aplicação como biomateriais.....	29
4.2 Poli (succinato de butileno) como matriz biodegradável.....	31
5 MATERIAIS E MÉTODOS	33
5.1 Materiais.....	33
5.2 Métodos.....	33
5.2.1 <i>Obtenção dos nanocristais de celulose</i>	34
5.2.2 <i>Caracterização dos NCC</i>	35
5.2.3 <i>Caracterização do PBS</i>	37
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
6.1 Produção e caracterização dos nanocristais de celulose.....	39
6.2 Caracterização do poli(succinato de butileno) - PBS.....	47

6.3 Produção e caracterização dos nanobiocompósitos.....	49
7 CONCLUSÕES	52
8 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....	53
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	54

1 INTRODUÇÃO

A celulose é um homopolímero linear com unidade de glicose ligadas por ligações glicosídicas. É constituída por microfibrilas com diâmetro de tamanho nano e rodeadas por lignina e hemicelulose (HABIB *et al*, 2010). Nanocristais de celulose (NCC) podem ser obtidos a partir da hidrólise ácida de fibras de celulose, gerando uma nanopartícula altamente cristalina e semelhante a uma haste.

Os NCC são utilizados em várias aplicações devido à sua baixa densidade, baixo custo, abundância, renovabilidade, boas propriedades mecânicas, grande área superficial e razão de aspecto, baixa expansão térmica, neutralidade, sustentabilidade, reciclabilidade além de atoxicidade (YANG *et al.*, 2014). Devido às suas propriedades, NCC são amplamente pesquisados e podem conferir maior rigidez aos compósitos quando incorporados em matrizes poliméricas, mesmo em baixas concentrações. As características acima mencionadas, associada à sua baixa resposta inflamatória o tornam um agente de reforço ideal para a produção de nanobiocompósitos com possibilidade de aplicação médica (KHALIL, *et al.* 2012; GRISHKEWICH, *et al.* 2017). Apesar de todas as potencialidades do uso de nanocristais como reforço em compósitos os NCC não apresentam boa dispersão e adesão superficial em matrizes poliméricas hidrofóbicas, devido ao seu caráter hidrofílico. Por causa dessa característica, uma estratégia utilizada para tentar melhorar essa limitação é a modificação, ou funcionalização, da superfície dos nanocristais (MORELLI, 2014; TANG, *et al.* 2017).

O poli (succinato de butileno) (PBS) é um poliéster alifático biocompatível e biodegradável, que o torna um material atrativo para aplicações em biomedicina. Nesse sentido, a produção de NCC associada a estratégias que permitem sua dispersão é uma abordagem interessante de estudo visando sua aplicação como agente de reforço em diferentes matrizes poliméricas, dentre elas o PBS.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Produzir e caracterizar físico-quimicamente nanocristais de celulose a partir da hidrólise ácida do algodão comercial para serem aplicados como agente de reforço em matrizes de poli(succinato de butileno).

2.3 Objetivos específicos

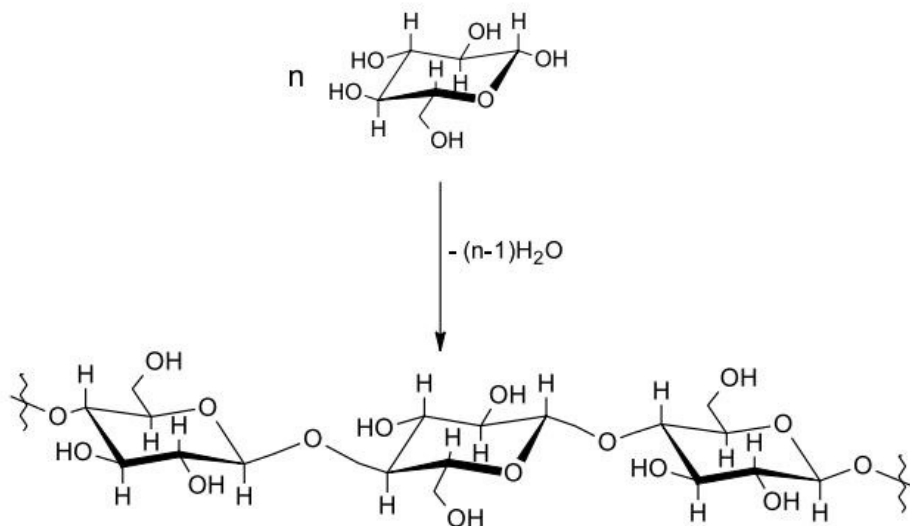
- Realizar a caracterização físico-química do algodão comercial a partir das seguintes técnicas: Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Difração de raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise termogravimétrica (TGA);
- Produzir nanocristais de celulose (NCC) a partir de algodão comercial pelo processo de hidrólise com ácido sulfúrico;
- Realizar a caracterização físico-química dos nanocristais de celulose produzidos usando as seguintes técnicas: FTIR, DRX, MEV e TGA;
- Caracterizar o polímero poli(succinato de butileno) – PBS pelas técnicas de FTIR e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC);
- Produzir nanobiocompósitos de PBS reforçados com NCC a partir da técnica de *casting*.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Celulose

A celulose é o polímero natural de maior abundância na natureza e pode ser encontrada na parede celular de vegetais, na parede celular de bactérias e em alguns organismos marinhos (NAKASHIMA *et al.*, 2010). A celulose pode ainda ser sintetizada por alguns fungos. A celulose é um homopolímero de cadeia rígida formada pela repetição de uma estrutura chamada celobiose, que é composta por duas moléculas de glicose esterificadas por ligações β - 1,4 glicosídicas (Figura 1) (SOLOMONS, 2002). Ela é considerada uma fonte praticamente inesgotável, que devido às suas características de hidrofiliicidade, biodegradabilidade, biocompatibilidade e ampla capacidade de modificação química, têm atraído a atenção de vários pesquisadores (KLEMM *et al.*, 2005).

Figura 1 - Formação da cadeia de celulose pela união de unidades de β -D-glicose



n = unidade repetida (glucose)

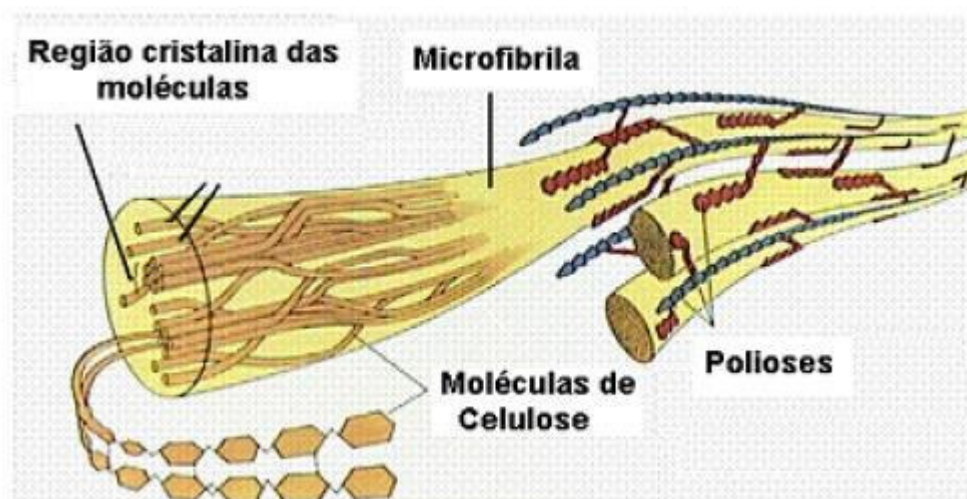
Fonte: MORAES *et al.* (2005).

As cadeias de celulose se organizam nas plantas em forma de microfibrilas, nas quais, regiões altamente ordenadas se alternam com regiões pouco organizadas. As microfibrilas desempenham um papel importante nas propriedades físicas e

químicas da celulose. As microfibrilas se organizam formando as fibrilas que dão origem às fibras de celulose (KLOCK & ANDRADE, 2013). Na figura 2 está representada a formação das fibras de celulose.

Os grupos hidroxilas (OH) distribuídos ao longo da cadeia formam interações inter e intramoleculares, conferindo à fibra cadeias essencialmente lineares e rígidas, devido à estabilização dos arranjos cristalinos (SOLOMONS, 2002). As regiões amorfas são consideradas deslocamentos de cadeia em segmentos longos estabilizados por ligações de hidrogênio intramolecular. De acordo com Taipina (2012) o tamanho da microfibrila depende do grau de polimerização, que por sua vez está associado com a origem da celulose.

Figura 2 - Representação esquemática da estrutura da fibra de celulose



Fonte: HABIB *et al.*, 2010.

A celulose está presente na parede celular das plantas em associação com outros dois componentes denominados lignina e hemicelulose, formando, portanto, um composto natural. O tecido vegetal é constituído por cadeias de celulose que se organizam em uma matriz de hemicelulose, consolidada pela lignina (AGARWAL, 2006). Os componentes não celulósicos são amorfos e estão presentes em menor quantidade. As proporções dos componentes de algumas fibras naturais estão expressas na tabela 1.

Tabela 1 – Porcentagem dos componentes de algumas fibras naturais

Fibra	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)
Algodão	~ 90	3-6	-
Algodão Comercial	~ 96	-	-
Juta	45-63	12-15	12-25
Rami	69	13	0,7
Sisal	50-64	10-14	10-12
Bambu	30-45	15-25	20-30
Cânhamo	60-77	10-17	3-10

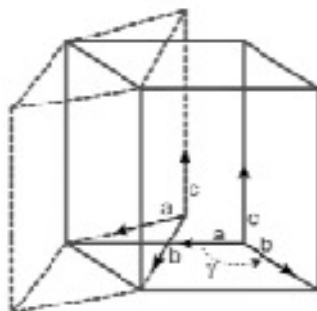
Fonte: TAIPINA, 2012. Adaptado.

A biossíntese da celulose ocorre em duas etapas. Na primeira etapa ocorre a polimerização da glicose formando as cadeias glucânicas, posteriormente através da associação dessas cadeias são formados os domínios cristalinos (KUDLICKA, 1996). As regiões onde as cadeias se encontram empacotadas com uma orientação preferencial são chamadas de paralelas, quando as ligações β - 1,4 glicosídicas da celulose estão todas alinhadas em um mesmo sentido. Quando essas mesmas ligações estão agrupadas de forma alternada utiliza-se o termo antiparalelo. Em ambos os casos, os planos são estabilizados por ligação de hidrogênio, sendo que a quantidade de tais ligações pode variar, assim como o tipo de orientação, dependendo de qual fonte natural a celulose foi originada. Tais variações produzem quatro polimorfos diferentes (HABIB *et al*, 2010).

Os polimorfos I e II são os mais estudados por serem os mais comuns. Na forma nativa o polimorfo encontrado é o do tipo I, que pode ser dividido em I_{α} que possui célula unitária triclinica e I_{β} que se organiza em uma estrutura monoclinica, conforme representado na figura 3 (NISHIYAMA, *et al.*, 2002). As cadeias de celulose em ambos os polimorfos são organizadas de forma paralela, formando planos que são mantidos unidos por ligações de hidrogênio. Não há ligações de hidrogênio fortes entre os planos. A principal diferença entre I_{β} e I_{α} é o padrão do escalonamento

desses planos. Ambas as formas são semicristalinas, porém a celulose I_{α} tem sido considerada menos estável em relação a I_{β} . Acredita-se que tal fato seja devido a menor quantidade das ligações de hidrogênio (NISHIYAMA, *et al.*, 2008).

Figura 3 - Representação das células unitárias dos polimorfos I_{α} e I_{β}



I_{α} (linha tracejada, triclínico) e I_{β} (linha sólida, monoclinica).

Fonte: MOON *et al.* 2011. Adaptado.

O polimorfo do tipo II, ao contrário do tipo I, possui as cadeias de celulose organizadas de forma antiparalela o que confere maior estabilidade, quando comparada com a orientação paralela do tipo I (EICHHORN & DAVIES, 2006). Esta diferença na estabilidade ocorre porque as ligações de hidrogênio são mais fortes nas cadeias dispostas de forma antiparalela. Contudo o polimorfo II é obtido a partir do tipo I, por meio do processo chamado de merceirização, que consiste na realização de um tratamento com hidróxido de sódio a elevadas concentrações ou associado com altas temperaturas. De maneira análoga é possível obter outros polimorfos, dependendo da concentração do álcali, temperatura e processamento mecânico utilizado. Além disso, o tratamento alcalino melhora a reatividade da celulose para os processos subsequentes. Por esses motivos esse processo é considerado importante para a produção de celulose em escala comercial. Os polimorfos do tipo III, IV e V são obtidos na forma de hidratados de celulose cristalina (KLEMM, *et al.*, 2010; MOON *et al.* 2011).

3.2 Produtos celulósicos purificados

É possível obter diferentes materiais celulósicos a partir de diversas matrizes lignocelulósicas, utilizando o tratamento adequado. Dentre os possíveis materiais celulósicos que podem ser isolados, pode-se citar a celulose microfibrilada que é formada pelas microfibrilas, e normalmente é obtida por processos mecânicos intensivos que promovem a quebra das fibras celulósicas. Os nanocristais, também denominados de *nanowhiskers*, são obtidos através da hidrólise com ácidos fortes. Já a celulose microcristalina é obtida a partir de processos como o *spray-drying* que promove a reagregação dos nanocristais, formando partículas cilíndricas (CORREA, 2010). A tabela 2 apresenta as dimensões dessas estruturas de celulose purificada.

Tabela 2 – Dimensões das estruturas de celulose purificadas.

Tipo de estrutura	Diâmetro (nm)	Comprimento (nm)	Razão de aspecto (L/D)
Celulose microfibrilada	10 – 40	> 1000	100 - 150
Celulose microcristalina	> 1000	> 1000	~ 1
<i>Whiskers</i> de celulose	2 - 20	100 – 600	10 - 100

Fonte: MARIÁ, 2012.

O processo de extração de materiais celulósicos normalmente é realizado em duas etapas. A primeira etapa é chamada de branqueamento ou merceirização e tem como objetivo a remoção de materiais não celulósicos para obtenção de um material de maior cristalinidade e que apresenta melhores propriedades mecânicas. Na segunda etapa a fibra de celulose é isolada e as características do material obtido dependerá da qualidade requerida e do processo utilizado (SILVA *et al.* 2009).

As características dos *nanowhiskers* de celulose, também denominados de nanocristais (NCC), como a baixa densidade ($1,5 \text{ g/cm}^3$), elevada resistência mecânica, elevada razão de aspecto e área superficial específica o tornam uma excelente opção para serem utilizados como agentes de reforço na produção de

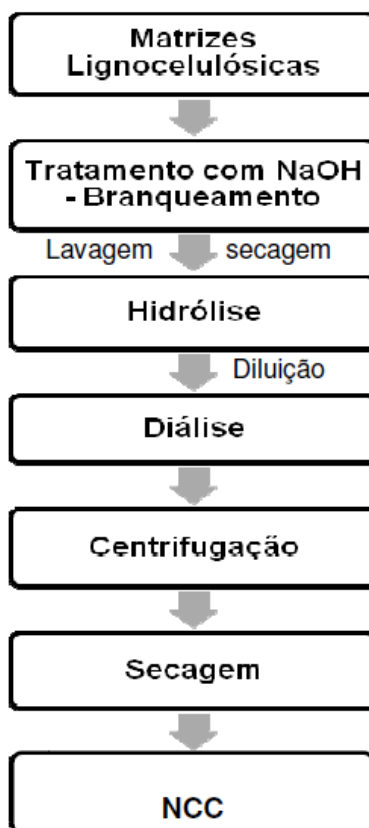
compósitos de diferentes matrizes (MORAES *et al.*, 2015; MILANEZ *et al.*, 2014). Nanocristais de celulose também apresentam baixa resposta inflamatória e são biodegradáveis, características que tornam possível a sua utilização em nanobiocompósitos (MAHMOUD *et al.*, 2010; ENDES *et al.*, 2015).

3.3 Métodos de obtenção dos nanocristais de celulose - NCC

O principal método de obtenção dos nanocristais de celulose (NCC) é o método químico conhecido como hidrólise ácida, que utiliza ácidos fortes, principalmente ácido sulfúrico (H_2SO_4) e ácido clorídrico (HCl). A hidrólise consiste na remoção das regiões amorfas, uma vez que a desorganização das cadeias as torna mais suscetíveis ao ataque ácido. No entanto, a organização das moléculas de celulose faz com que as regiões cristalinas sejam insolúveis. Desta forma, ocorre a quebra transversal das fibras formando pequenos fragmentos com elevada cristalinidade (SIQUEIRA *et al.* 2008; TAIPINA, 2012).

A hidrólise ácida é realizada após a etapa de branqueamento, que é necessária para remover lignina e hemicelulose dos materiais celulósicos. O processo gera uma suspensão com os nanocristais dispersos. Essa suspensão é diluída, normalmente com água a baixa temperatura, com o intuito de interromper o processo de hidrólise. A suspensão com os NCC, passa pelas etapas de diálise e centrifugação, e posteriormente são secos e armazenados (SIQUEIRA *et al.* 2008; MOON *et al.* 2011). As etapas do processo de produção estão representadas na figura 4.

Figura 4 - Representação esquemática do processo de obtenção de nanocristais de celulose (NCC).



Fonte: próprio autor

A tabela seguinte apresenta variações nas condições do processo de produção de nanoestruturas de celulose a partir da hidrólise ácida, utilizando diferentes fontes de celulose, concentração de ácidos, tempo e temperaturas (Tabela 3).

Tabela 3 - Métodos de obtenção de nanoestruturas de celulose (continua)

Fonte	Tratamento químico	Condições	Autor
Algodão	Solução de H ₂ SO ₄ 47%	60 °C, 2h, agitação vigorosa	MAITI <i>et al.</i> , 2013
Algodão	Solução de H ₂ SO ₄ 60-65% (m/m)	45 °C, 1h, 10ml/g de celulose	LU & HSIEH, 2010
Algodão	HCl concentrado	45 °C, 1 h, 20ml/g de celulose, agitação vigorosa	SPAGNOL <i>et al.</i> , 2011

Tabela 3 - Métodos de obtenção de nanoestruturas de celulose (Continuação)

Fonte	Tratamento químico	Condições	Autor
Algodão	Solução H ₂ SO ₄ 60% (v/v) HCl 1 mol.L ⁻¹ H ₂ SO ₄ /HCl (1:1 v/v)	45 °C, 75 min., agitação constante	Teixeira <i>et al.</i> , 2010
Fibra de Kenaf	Solução pré-aquecida de H ₂ SO ₄ 65%	80°C, 4 h, agitação mecânica	SHI, <i>et al.</i> , 2011
Fibra de Kenaf	Solução de HCl 2,5 M Solução de H ₂ SO ₄ 9,7 M	50°C, 60 min., agitação 105°C, 20 min, agitação	ZAINI, <i>et al.</i> , 2013
Espiga de milho	Solução de H ₂ SO ₄ 47%	45°C, 60 min., 15ml/g de celulose	SILVÉRIO <i>et al.</i> , 2013
Fibra de <i>Hibiscus</i> <i>sabdariffa</i>	Ácido Oxálico	3h em autoclave	SONIA <i>et al.</i> , 2013
Fibra da casca de coco	Solução de HNO ₃ 0,05N Solução de H ₂ SO ₄ 64%	1h, 20°C, 45°C, 120,150 e 180 min., 1ml/10g de celulose.	ROSA <i>et al.</i> , 2010
Casca de arroz	Solução pré-aquecida de H ₂ SO ₄ 10,0 mol.L ⁻¹	50°C, 40 min., agitação constante	JOHAR <i>et al.</i> , 2012
Fibras de <i>Luffa</i> <i>cyllindrica</i>	Solução pré-aquecida de H ₂ SO ₄ 64%	50°C, 40 min., agitação mecânica	FOLLAIN <i>et al.</i> , 2013

Fonte: GEORGE & SABAPATHI, 2015. Adaptado.

A escolha do ácido e dos demais parâmetros utilizados na hidrólise tais como concentração de ácido utilizada em relação à matéria prima, temperatura e tempo de reação, podem alterar as características dos NCC obtidos. Vários estudos foram

realizadas para se investigar como a alteração dos parâmetros influenciam nas características do material obtido. Resumidamente, Elazzouzi *et al.*, (2008) verificaram que o aumento da temperatura durante a hidrólise realizada com HCl provocou uma redução no comprimento do cristal, mas não alterou o diâmetro. Além disso, NCC obtidos pela hidrólise ácida com H₂SO₄ apresentavam menor estabilidade térmica, mas exibiam maior dispersão. Esses resultados sugerem que os grupos sulfato inseridos na molécula, provocam a catálise da degradação térmica da celulose e ao mesmo tempo, são responsáveis pela redução da capacidade de aglomeração dos cristais devido à repulsão eletrostática (DONG *et al.* 1998; CORREA, 2010; JOHAR *et al.* 2012). Por outro lado, os nanocristais obtidos com HCl, apresentam maior estabilidade térmica e alta tendência a formar aglomerados, em virtude dos resíduos de cloreto presentes na cadeia serem facilmente removidos durante a etapa de lavagem (DONG *et al.*, 1998; ELAZZOUZI-HAFRAOUI *et al.*, 2008; JEAN *et al.*, 2008). Nanocristais obtidos a partir da mistura de H₂SO₄ e HCl apresentaram boa estabilidade térmica, devido à menor quantidade de grupos sulfatos existentes na cadeia de celulose e menor tendência à aglomeração, quando comparados com os obtidos apenas com o HCl. Observou-se ainda, que a cristalinidade e morfologia foram similares a dos cristais obtidos apenas com HCl e H₂SO₄ (TEIXEIRA *et al.*, 2010).

Os resultados obtidos por Rosa e colaboradores (2010), indicam que o processo de branqueamento realizado em condições mais brandas, de temperatura e concentração da solução alcalina, é mais apropriado para obtenção dos NCC, uma vez que, a lignina residual melhorou a estabilidade térmica e não alterou significativamente o tamanho da partícula. Uma alternativa relatada nos resultados de outros estudos para melhorar a estabilidade térmica é a neutralização dos grupos sulfatos com solução de hidróxido de sódio (NaOH) (MEDEIROS *et al.*, 2008; ROSA *et al.*, 2010; MAITI *et al.*, 2013; PANAITESCU *et al.*, 2013; ESPINO-PERÉZ *et al.*, 2013).

Diante do exposto, pode se considerar que um fator determinante no comprimento dos nanocristais é a porcentagem de fração amorfa, uma vez que esta é eliminada durante o tratamento ácido. Fan & Li (2012) salientam que o processo de hidrólise para a obtenção dos NCC se torna interessante economicamente, quanto maior for o rendimento da reação, para isso é importante a utilização de matérias primas com

alto teor de celulose, como o algodão comercial que apresenta rendimento superior a 60%, além da vantagem de não apresentar lignina em sua composição, reduzindo o número de etapas do isolamento. Ainda nesse sentido, é possível perceber a importância de se investigar estratégias de otimização do processo de obtenção, para cada tipo específico de fonte de celulose, porque a metodologia de processamento influencia diretamente nas características dos cristais obtidos.

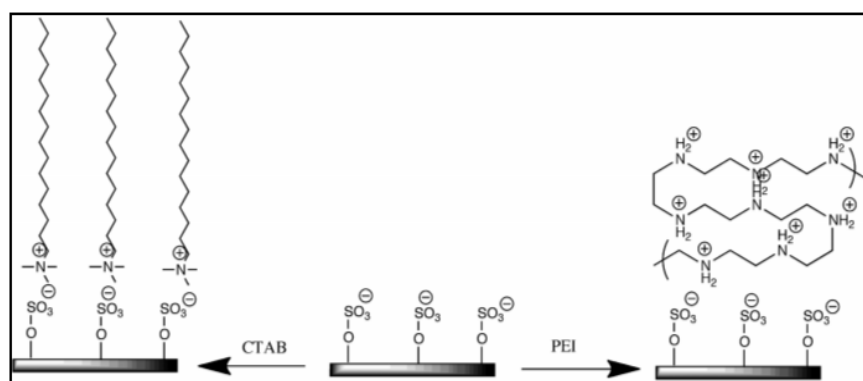
3.4 Modificações de superfície

Os nanocristais de celulose não apresentam boa dispersão e adesão superficial em matrizes poliméricas, apesar de todas as potencialidades do uso de nanocristais como reforço em compósitos. Isso ocorre devido ao seu caráter hidrofílico. Por causa dessa característica, a interação dos nanocristais em matrizes hidrofóbicas é de difícil obtenção. Uma estratégia utilizada para tentar melhorar essa limitação é a modificação, ou funcionalização, da superfície dos nanocristais (OLIVEIRA *et al.*, 2010; CORREA, 2010).

As principais modificações realizadas em materiais celulósicos podem ser divididas em duas categorias, (1) adsorção do agente modificador na superfície e (2) ligação covalente com a superfície (MOON *et al.*, 2011). O primeiro método de funcionalização consiste na adsorção de grupos eletrostáticos, através de interações iônicas ou não iônicas, com o intuito de impedir a ligação de hidrogênio entre os NCC, reduzindo, assim a aglomeração. A segunda abordagem da formação de ligação covalente consiste em inserir moléculas na superfície dos nanocristais através da reação com os grupos hidroxilas da celulose (AZOUZ *et al.*, 2011; SALAJKOVA *et al.*, 2012).

As principais modificações realizadas nos nanocristais são a oxidação, esterificação, amidação, silanização, esterificação e substituição nucleofílica (MOON *et al.*, 2011). Algumas dessas funcionalizações estão representadas nas figuras 5 e 6 a seguir.

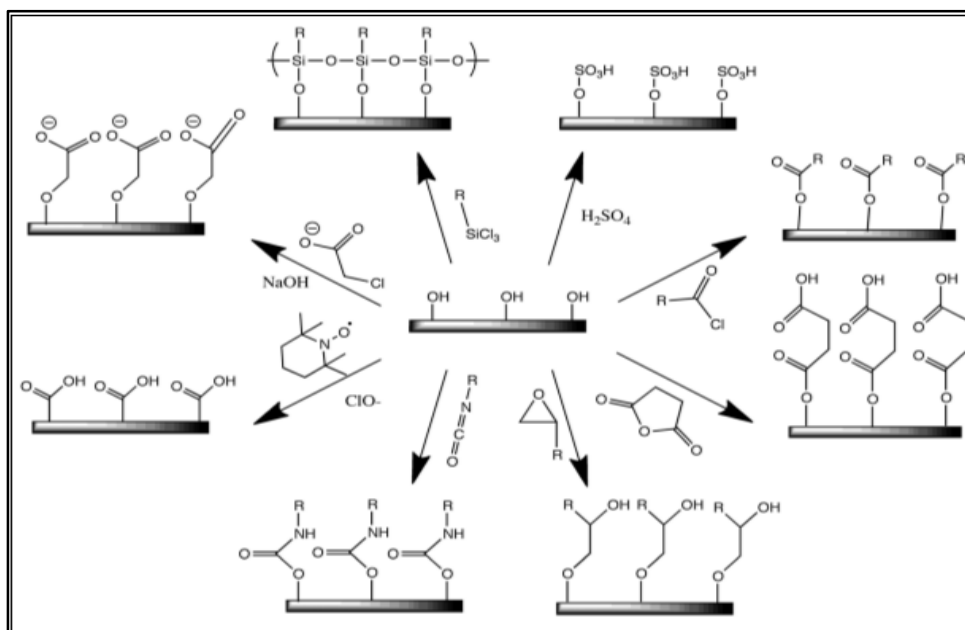
Figura 5 - Representação de modificações por adsorção



Fonte: MOON *et al.*, 2011.

Adsorção eletrostática de nanopartículas de celulose (sulfonadas): adsorção do surfactante brometo de cetiltetrametilamônio (CTAB) e adsorção eletrostática camada-por-camada (LBL) de polietilenoimina (PEI).

Figura 6 - Representação de modificações covalentes



Fonte: MOON *et al.*, 2011.

No sentido horário do canto superior direito, o tratamento com ácido sulfúrico fornece ésteres de sulfato, halogenatos de ácido carboxílico criam ligações éster, anidridos de ácido criam ligações éster, epóxidos criam ligações éter, isocianatos criam ligações de uretano, a oxidação de hipoclorito mediada por n-oxil tetrametilpiperidina (TEMPO) cria carboxilatos, ácidos acéticos halogenados criam superfícies de carboximetilo e os clorossilanos criam uma camada siliconada oligomérica.

Xinwang e colaboradores (2012), obtiveram nanocristais funcionalizados pela oxidação seletiva de fibras de juta por meio do 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxil (TEMPO)/NaBr/NaClO. O método utilizado apresentou rendimento superior a 80% e originou *whiskers* com cristalinidade de 70%, tais características possibilitam a sua utilização como reforço em nanocompósitos. Os principais métodos para a inserção de cargas na superfície dos NCC é a oxidação mediada por TEMPO (2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxil), que promove a carboxilação da superfície dos nanocristais, e a outra alternativa, é o próprio processo de obtenção utilizando ácido sulfúrico. O H₂SO₄ induz a formação de ésteres de sulfato na superfície (GEORGE & SABAPATHI, 2015).

Boujemaoui e colaboradores (2015) obtiveram diferentes *whiskers* de celulose funcionais a partir da hidrólise ácida simultânea à esterificação, usando diferentes ácidos orgânicos funcionais. Os cristais obtidos apresentaram estabilidade térmica superior, ou no mínimo compatível, quando comparado com os obtidos pela hidrólise utilizando ácido sulfúrico e ácido clorídrico.

Patchiya Phanthong e colaboradores (2016) realizaram deposição química de vapor de tricloro (1H, 1H, 2H, 2H, tridecafluoro-n-octil) silano (FOTS) em nanocelulose para a produção de um papel modificado. O material resultante apresentou caráter anfifóbico, repelindo tanto líquidos polares quanto apolares, além de alta durabilidade, apresentando potencial para ser utilizado em superfícies auto-limpantes.

Azouz *et al.*, (2011) conseguiram observar uma melhora na dispersão e na estabilidade térmica de nanocompósito de matriz de polietileno de baixa densidade extrudado e reforçado com nanocristais, utilizando polioxido de etileno (PEO) adsorvido em sua superfície. Hon-Meng *et al.*, (2015) destacam que a adsorção de surfactantes é uma boa estratégia para estabilizar os NCC em suspensões apolares.

Os estudos citados são suficientes para concluir que, a modificação química é uma estratégia muito útil para a funcionalização, melhorando a dispersão e a adesão superficial de nanocristais de celulose, características que limitam a utilização desse material como biomaterial, e mais especificamente como reforço para matrizes em

materiais compósitos. No entanto, essa técnica pode danificar a estrutura dos NCC, dessa forma o principal desafio, para os pesquisadores, consiste em garantir a integridade e a morfologia dos nanocristais produzidos (GEORGE & SABAPATHI, 2015).

4 Biocompósitos

A crescente preocupação ecológica e com a segurança ambiental, além da necessidade de encontrar novas alternativas para materiais derivados de recursos não renováveis, gerou um aumento em pesquisas para o desenvolvimento de materiais denominados biocompósitos (VÄISÄNEN, *et al.*, 2017). Os biocompósitos são materiais em que pelo menos um dos seus constituintes é de origem renovável. Estes materiais possuem as mesmas vantagens dos compósitos de matriz polimérica, tais como baixo custo de obtenção e baixa densidade, além disso, são ambientalmente mais favoráveis, apresentam menor toxicidade e abundância de opções, quando comparados com os derivados do petróleo. O termo biocompósito abrange: (i) polímeros derivados do petróleo reforçados com fibras naturais; (ii) biopolímeros reforçados com fibras sintéticas e (iii) biopolímeros reforçados por fibras naturais, denominados compósitos verdes (MITRA, 2014).

O uso de fibras naturais como reforço para a produção de biocompósitos têm se tornado uma alternativa interessante, devido à grande disponibilidade, baixo custo, degradabilidade e facilidade de processamento. As fibras naturais podem ser divididas quanto à sua origem em vegetal, animal e mineral. Dentre as fibras mais utilizadas como reforço, destacam-se as de origem vegetal. Elas possuem alto módulo específico, alta resistência à tração, alta resistência específica e ainda apresentam uma densidade menor que a do vidro, cujas fibras são as mais utilizadas em compósitos (JAYAVANI, *et al.*, 2016). A tabela 4 apresenta algumas propriedades mecânicas de fibras vegetais.

Tabela 4 - Propriedades mecânicas de algumas fibras naturais e sintéticas

Fibra	Densidade (g/cm³)	Resistência à tração (MPa)	Força específica (MPa cm³/g)	Módulo específico (MPa cm³/g)
Madeira	1,4	90 – 180	64 – 130	7 – 50
Linho	1,4 - 1,5	350 – 1040	250 - 650	18
Canhâmo	1,4 - 1,6	690	630	25
Juta	1,3 - 1,5	200 – 700	310 -625	2 – 37
Fibra de coco	1,2 - 1,5	180	146	3 – 5
Algodão	1,5 - 1,6	290 – 490	191- 310	3 – 8
Sisal	1,5	100 – 800	335 – 430	6 – 15
Kenaf	1,4 - 1,5	930	641	36
Bambu	0,6 - 1,1	140 – 230	600	48 – 89

Fonte: VÄISÄNEN, *et al.*, 2017. Adaptado.

As fibras vegetais têm sido utilizadas como reforço em biocompósitos com matrizes de polímeros termoplásticos e termorrígidos, com o objetivo de melhorar algumas propriedades como: módulo elástico, resistência ao impacto e rigidez. Essas fibras além de proporcionarem o reforço no material compósito auxiliam na solução de problemas ambientais, causados pelo o descarte de materiais que não são biodegradáveis (BEGUM & ISLAM, 2013).

Essas características fazem das fibras vegetais uma interessante alternativa para indústrias de diversos seguimentos como a indústria de calçados, de construção civil e automotiva, que são as principais consumidoras de compósitos no Brasil (ALMACO, 2017; RESTREPO, *et al.*, 2016).

Na pesquisa realizada por Li *et al.* (2008), foram avaliadas propriedades mecânicas

de biocompósitos de polietileno reforçados com fibra de linho. Os autores relataram melhora na resistência e rigidez combinadas com alta dureza, variando a fração de volume de fibra e controlando a ligação entre as camadas do compósito. Arrakhiz *et al.* (2013), observam uma melhora de 145% na resistência à tração dos compósitos de polietileno de baixa densidade reforçados com fibra da palmeira Doum, quando comparados ao polietileno puro. Porém, houve uma redução da estabilidade térmica proporcional ao aumento da porcentagem de fibras utilizadas.

Biocompósitos de polipropileno reforçados com fibras biotratadas de bagaço de cana, apresentaram melhores propriedades mecânicas, que permite que eles sejam utilizados na produção de vários componentes industriais (LUZ *et al.*, 2016). Outros resultados semelhantes foram obtidos em compósito, produzidos com poliéster insaturado, reforçado com fibras de cânhamo que previamente passaram pelo processo de modificação superficial (GEORGE, *et al.*, 2016).

Os biocompósitos reforçados com fibras naturais já são utilizados em aplicações biomédicas, devido à sua biocompatibilidade e biodegradabilidade (DICKER *et al.* 2014). Moraes & Beppu (2013) produziram membranas de alginato de sódio reforçadas com fibras de fibroínas de seda. Os autores relataram que o reforço induziu a melhora da resistência à tração, flexibilidade e o ganho de uma nova propriedade, a resistência ao rasgo. Esses resultados indicam a possibilidade do seu uso como curativo para feridas.

No estudo realizado por WOOD, *et al.* (2016) foram utilizadas esteiras de microfibras de soja, não tecidas, como reforço para um hidrogel de poli (álcool vinílico) (PVA). A abordagem mostrou ser um método rápido e eficiente para se aumentar as propriedades mecânicas do hidrogel, sem fazer com que ele perca suas propriedades de biocompatibilidade e biodegradabilidade. Nesse estudo foi observado um aumento da resistência à tração, do módulo de elasticidade, dureza e alongamento do hidrogel reforçado.

Contudo, é importante ressaltar que existem alguns desafios no uso das fibras vegetais como reforço. Sua baixa temperatura de degradação térmica restringe a utilização com alguns polímeros que apresentam temperaturas de processamento acima de 200°C. Além disso, sua característica hidrofílica a torna incompatível com matrizes hidrofóbicas, provocando a formação de agregados e ineficiência do

reforço. Por esses motivos são utilizadas técnicas de modificação de superfície, a fim de tentar solucionar essas limitações (TAPIA, *et al.*, 2006; DITTENBER & GANGARAO, 2012).

4.1 Utilização de nanocristais de celulose na produção nanobiocompósitos para aplicação como biomateriais

Um nanocompósito polimérico é um material compósito reforçado nanopartículas que têm um tamanho médio inferior a 100 nm. Esses materiais têm um grande potencial de aplicação em engenharia mecânica, astronáutica, engenharia elétrica, medicina e outros campos. Eles são usados para fazer filmes de barreira, material de embalagem, materiais de condutores, sistemas de combustível para automóveis e muitos outros. Existe um grande interesse na utilização do bionanopartículas como nanofibras e nanocristais de celulose para a produção de nanobiocompósitos. (SUVOROVA *et al.* 2013; KARGARZADEH, *et al.* 2017)

A nanocelulose em suas diversas formas, notadamente nanocristais de celulose e nanofibras de celulose, exibe propriedades atraentes e são potencialmente úteis para um grande número de aplicações industriais. Estas incluem a indústria de papel e cartão, reforço em compósitos poliméricos, base para espumas de baixa densidade, aditivos em adesivos e tintas, bem como uma grande variedade de produtos alimentares, de higiene, cosméticos e produtos biomédicos (ENDES, *et al.*, 2016).

A nanocelulose ganhou muita atenção pela possibilidade de uso como material biomédico. Esse interesse é justificado por suas notáveis propriedades físicas, químicas e biológicas, tais como, biocompatibilidade, biodegradabilidade e baixa toxicidade (LIN & DUFRESNE, 2014). Yang *et al.* (2014) apresentou uma abordagem simples para a fabricação hidrogéis isotrópicos resistentes e flexíveis, reforçados com nanocristais de celulose. Esses autores consideraram as possíveis aplicações biomédicas dos hidrogéis com propriedades mecânicas melhoradas. Neste trabalho os nanocristais foram encapsulados por cadeias poliméricas de poli (N, N-dimetilacrilamida) (PDMA). Observou-se que os clusters coloidais NCC-PDMA criam uma rede homogeneamente reticulada gerando um efeito de reforço

significativo dos compósitos. Ainda segundo os autores, essa estratégia fornece uma abordagem fácil para combinar a funcionalidade inerente das nanopartículas com potenciais propriedades coletivas resultantes da sua agregação.

Segundo Rao e colaboradores (2017), nanobiocompósitos reforçados com NCC apresentaram um grande potencial para engenharia de tecidos e na entrega de fármacos devido à baixa toxicidade, baixa densidade e alta relação de aspecto. No trabalho realizado pelos autores foi observado que os nanocristais desempenham um importante papel na melhora do desempenho mecânico, na manutenção da estrutura porosa além de ter sido eficiente na liberação controlada de fármacos.

Estudos utilizando um novo transportador de liberação do fármaco anticancerígeno metotrexato, constituído de nanopartículas magnéticas, revestidas com celulose nanocristalina funcionalizada, revelaram que o transportador, apresentou alta eficiência de carga de drogas, liberação controlada e sustentada visando células de câncer de mama MCF7. Com base nesses resultados, o novo transportador desenvolvido apresenta muitas qualidades e possibilidades para ser usado na distribuição direta e eficiente da droga para tecidos de câncer (RAHIMI *et al.*, 2017).

Shandilya & Capron (2017), produziram nanoestruturas híbridas organo-inorgânicas, compostas por nanocristais de celulose recobertos por nanopartículas de dióxido de titânio (TiO₂). Esses compósitos apresentaram maior eficiência para filtrar os raios ultravioletas, quando comparado com suas contrapartes convencionais. Ao mesmo tempo, elas promoveram a estabilização da emulsão Pickering de óleo e água, tornando desnecessário o uso de surfactante na formulação. Devido a essas características, os autores acreditam que os compósitos podem servir como uma alternativa ideal aos filtros inorgânicos e estabilizadores normalmente utilizados em diversas aplicações, como produtos de cuidados da pele.

Indubitavelmente, a nanocelulose tem um grande potencial para o avanço de uma nova geração de materiais biomédicos. Mais investigações sobre os diferentes efeitos, relacionados aos diferentes tipos de nanocelulose, determinarão suas aplicações nessa área. A compreensão da interação da nanocelulose com as células e a sua influência no metabolismo celular são aspectos pouco conhecidos e que requerem um estudo *in vivo* intensivo. Além disso, técnicas de produção confiáveis e reprodutíveis, serão essenciais para abrir caminho para uma maior utilização da

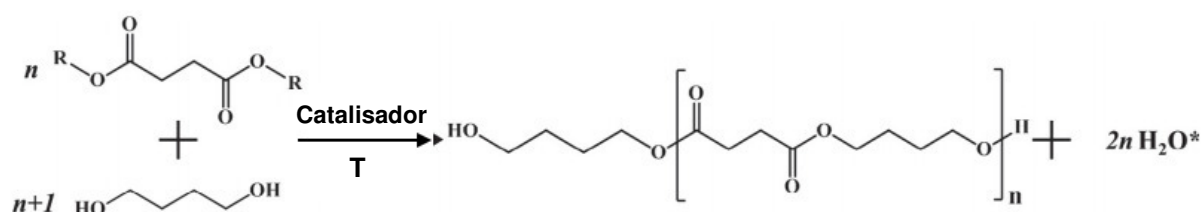
nanocelulose como material comercialmente disponível em aplicações biomédicas (LIN & DUFRESNE, 2014).

4.2 Poli (succinato de butileno) como matriz biodegradável

O poli (succinato de butileno) (PBS) é um poliéster alifático, biocompatível e biodegradável, semicristalino com alta capacidade de cristalização ($X_c = 35-45\%$), com temperatura de transição vítrea abaixo da temperatura ambiente, que lhe confere uma ampla gama de trabalho, permitindo seu processamento através da extrusão, moldagem por injeção e termoformação (FABBRI *et al.* 2015, NERANTZAKI *et al.* 2017).

O PBS pode ser sintetizado pela polimerização por condensação do 1,4-butanodiol com o ácido succínico, que por sua vez, podem ser obtidos tanto a partir do petróleo quanto a partir da fermentação (Figura 11).

Figura 7 - Policondensação do 1,4-butanodiol com o ácido succínico



Fonte: GIGLI *et al.* 2016.

O PBS de alto peso molecular é comumente sintetizado por policondensação em duas etapas: na primeira etapa ocorre a reação de esterificação com remoção de água e na segunda ocorre a remoção do 1,4-butanodiol. Diferentes catalisadores são empregados para a síntese de PBS, sendo que um dos mais comuns é o butóxido de titânio (IV) (TBT). Outros diferentes tipos de catalisadores, tais como compostos organometálicos ou de óxidos metálicos foram testados e reportados na literatura (GIGLI *et al.* 2016).

O PBS tem sido amplamente estudado, sendo considerado como o substituinte mais competitivo de plásticos convencionais para a indústria de embalagens, por sua biodegradabilidade, baixo custo de produção, boas propriedades mecânicas e resistência térmica, que são semelhantes às do polipropileno (PP) e polietileno de baixa densidade (PEBD), além do seu fácil processamento, comparado com o das poliolefinas (WU, *et al.* 2016). Além disso, os produtos de sua degradação são inofensivos (CO₂ e H₂O) e apresenta melhor processabilidade em comparação com os poliésteres biodegradáveis como o poli (ácido láctico) (PLA) ou poli (ácido láctico-co-glicólico) (PLGA). Por esses motivos, o PBS vem recebendo cada vez mais atenção quanto às suas possíveis aplicações em biomedicina (NERANTZAKI *et al.* 2017).

O PBS exibe uma taxa de hidrólise lenta e baixa flexibilidade que pode prejudicar seus usos para determinadas aplicações, por esse motivo, a mistura e ou copolimerização foram utilizadas para adaptar suas características a fim de satisfazer diferentes requisitos (NERANTZAKI *et al.* 2017). Filmes finos utilizando o PBS e copolímeros a base de PBS foram obtidos a partir do processo de compressão, extrusão e via *casting*, enquanto que *scaffolds* e sistemas de liberação controlada de drogas foram obtidos, principalmente, pelos processos de lixiviação e eletrofiação. Um filme com alta resistência mecânica foi produzido por Liu e colaboradores (2015), utilizando o copolímero em bloco de poli(D-lactídeo) e poli (succinato de butileno), pelo processo *casting*. Utilizando a mesma técnica, Zhang *et al.* (2017), produziram um nanocompósito utilizando o poli(ácido láctico) – PLA, e PBS reforçados com nanocristais de celulose.

O PBS, assim como a maioria dos poliésteres alifáticos, é altamente hidrofóbico e não possuem grupos funcionais reativos que podem ser ligados por biomoléculas, além disso, as propriedades mecânicas dos biopolímeros atualmente disponíveis, não atendem os requisitos para todas as diferentes aplicações da área biomédica. Assim, suas aplicações são seriamente limitadas (NERANTZAKI *et al.* 2017). Nesse sentido, a utilização de nanocristais de celulose como reforço de matrizes de PBS, se torna uma alternativa promissora, devido a vantagens como renovabilidade e degradabilidade, não toxicidade, elevada área superficial, baixa densidade, morfologia e alto módulo elástico (HU, *et al.* 2015).

5 MATERIAIS E MÉTODOS

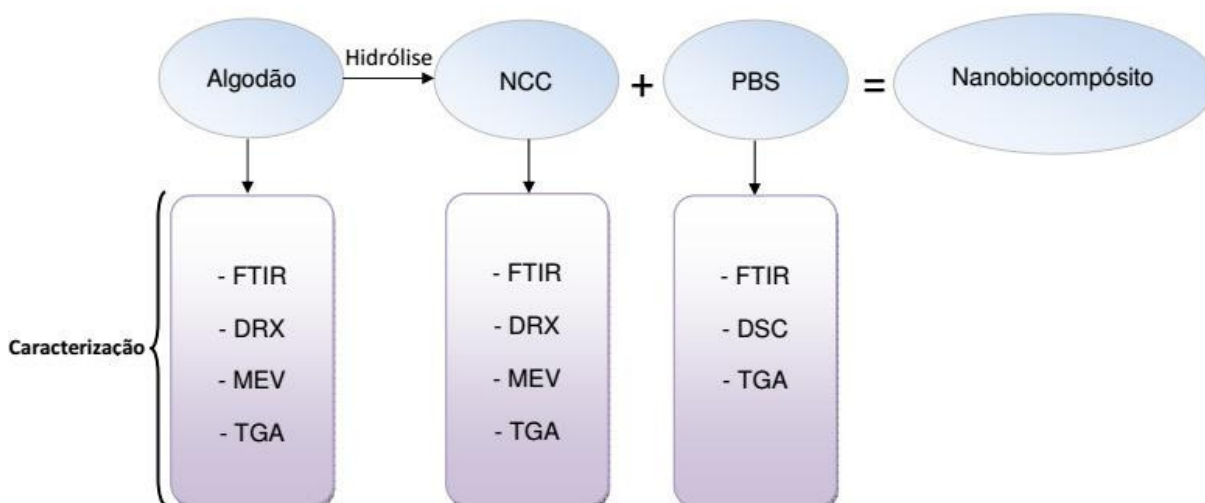
5.1 Materiais

Os materiais utilizados para obtenção dos nanocristais de celulose foram: algodão comercial da marca Apolo, ácido sulfúrico 98% P.A. da marca Neon e água destilada. No processo de troca de solvente foram utilizados álcool etílico (95%) P.A. da marca Neon e Clorofórmio da marca Synth. Para a produção dos nanobiocompósitos foi utilizado como matriz o polímero poli(succinato de butileno) – PBS fabricado pela NaturePlast, comercializado como PBE 003 BB

5.2 Métodos

As etapas do trabalho realizado estão representadas no fluxograma da figura 12.

Figura 8 - Representação esquemática dos métodos utilizados



Fonte: próprio autor

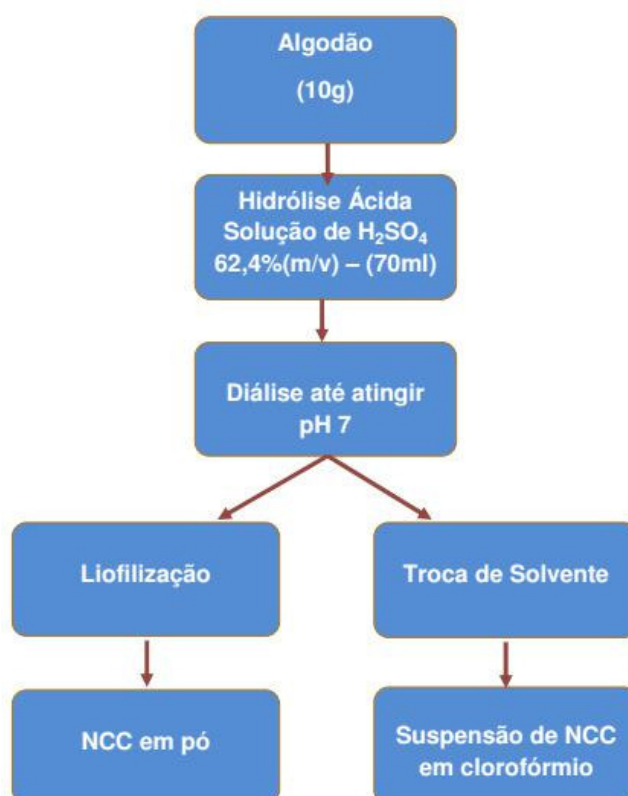
O algodão comercial foi submetido à técnica de hidrólise ácida. O algodão e o produto resultante da hidrólise foram caracterizados a partir das seguintes técnicas: Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise Termogravimétrica (TGA).

O polímero poli(succinato de butileno) – PBS, utilizado como matriz biodegradável para a dispersão dos nanocristais de celulose, foi caracterizado utilizando as técnicas de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). O nanobiocompósito foi produzido a partir do processo *casting*, que permitiu a utilização do NCC em suspensão.

5.2.1 Obtenção dos nanocristais de celulose

O processo de obtenção dos nanocristais de celulose realizado segundo o procedimento adaptado de Morelli (2014) está representado na figura 13.

Figura 9 - Produção dos nanocristais de celulose



Fonte: próprio autor

Nesse procedimento 10 g de algodão comercial foi submetido à hidrólise, utilizando 70 mL de solução de H₂SO₄ com concentração de 62,4 % (m/m). A mistura foi

mantida em agitação constante, utilizando um agitador magnético IKA[®] modelo C-MAG HS7, por 130 minutos a uma temperatura de 45 °C. Após o término da hidrólise a suspensão ácida passou pelo processo de diálise, com água destilada até atingir pH de aproximadamente 7, que foi aferido com uso de fita para medir pH da marca Macherey-Nagel[®]. Em seguida, parte da suspensão aquosa foi congelada e liofilizada por 48 horas, no equipamento Terroni[®], modelo LT 600, para obtenção de amostra em pó para a caracterização. O restante da suspensão passou pelo processo de troca de solvente de água para clorofórmio, através de sucessivos ciclos de lavagem e centrifugação, utilizando como solvente intermediário álcool etílico. Foram realizados três ciclos de centrifugação e troca de sobrenadante para cada solvente. O processo foi realizado em uma centrífuga da marca Fanem[®], modelo 206, com velocidade de 4500 rpm por 5 minutos. No final desta etapa foi obtida a suspensão dos NCC em clorofórmio, que posteriormente foi utilizada na produção do nanobiocompósitos.

5.2.2 Caracterização dos NCC

- ***Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier – FTIR***

A estrutura química das fibras de algodão e dos NCC, foram analisadas por espectroscopia de infravermelho, na faixa espectral entre 400 – 4000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} . O equipamento utilizado foi o espectrofotômetro Nicolet Thermo Scientific 380 com cristal de seleneto de zinco (ZnSe).

- ***Difração de raios-X – DRX***

As amostras de algodão comercial e NCC foram submetidas ao ensaio de DRX para avaliação das fases cristalinas utilizando o difratômetro de raios-X Shimadzu, modelo XRD-7000, operado com radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. Os difratogramas foram obtidos à temperatura ambiente, ângulo de varredura em um intervalo de 10-80° (2 θ) e passos de 0,02° a cada 40 s.

O índice de cristalinidade (I_c) dos nanocristais foi obtido pelo método de altura de pico utilizando a equação 2.

$$I_c = [(I_{\text{cristalino}} - I_{\text{amorfo}}) / I_{\text{cristalino}}] \times 100 \quad (2)$$

Onde $I_{\text{cristalino}}$ corresponde a intensidade da fase cristalina ($2\theta \sim 22,6^\circ$) e I_{amorfo} corresponde a altura da fase amorfa ($2\theta \sim 18^\circ$) em relação à linha base.

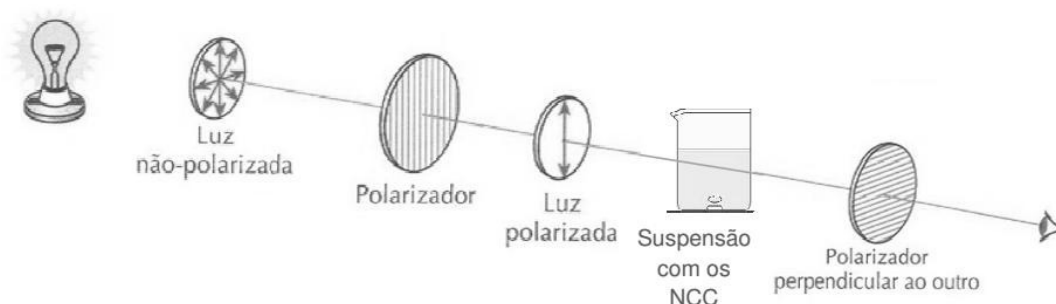
- **Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV**

A análise morfológica das fibras de algodão antes e após a hidrólise, previamente liofilizado, foi realizada com o microscópio Shimadzu, modelo SSX-550. Para análise as amostras foram previamente metalizadas com ouro e fixada ao porta amostras com uma fita dupla face de carbono.

- **Ensaio com lente polarizada**

O Ensaio com lente polarizada foi realizado para observar a iridescência da suspensão do algodão após a hidrólise. O ensaio consiste em observar a suspensão contida em um béquer sob agitação, entre duas lentes polarizadas posicionadas de forma perpendicular (MORELLI, 2014). A representação esquemática do ensaio está representada na figura 14.

Figura 10 - Representação esquemática do ensaio com lente polarizada



Fonte: VILELLA, 2011. Adaptado.

- **Análise termogravimétrica – TGA**

A análise termogravimétrica (TGA) da fibra de algodão e do NCC foi obtida através do equipamento DTG -60H Shimadzu em atmosfera dinâmica de nitrogênio com vazão de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e taxa de aquecimento à razão de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em suporte de alumina na temperatura compreendida entre 35°C e 400°C .

A temperatura inicial de degradação térmica (T_{id}) ou temperatura de “onset” foi determinada através da curva TGA, como sendo a interseção da linha de extrapolação do início do evento térmico com a tangente à curva gerada no intervalo da reação de decomposição da celulose.

5.2.3. Caracterização do PBS

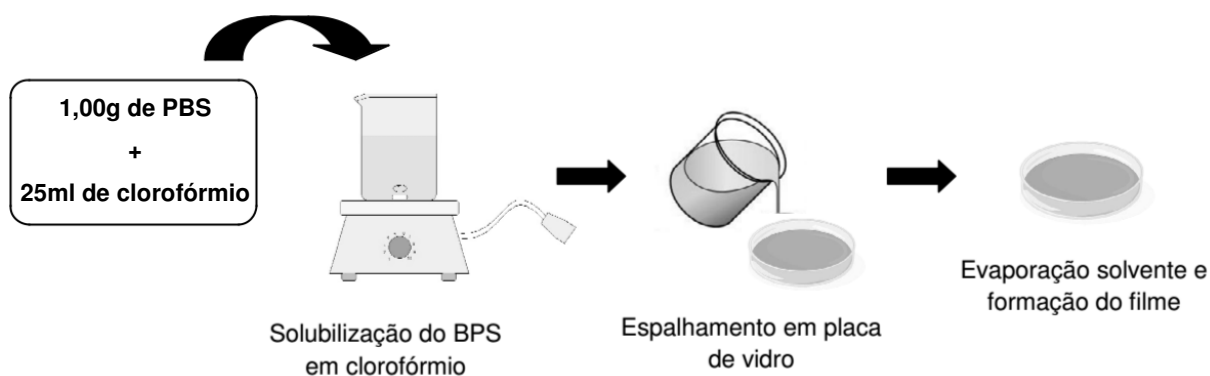
O poli (succinato de butileno) antes de ser utilizado para a produção do nanonobiocompósitos foi caracterizado utilizando a técnica de FTIR nas mesmas condições e parâmetros já descritos na caracterização dos nanocristais de celulose. Além disso, as transições térmicas do PBS foram analisadas a partir dos resultados do ensaio de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) descrito a seguir.

- **Calorimetria exploratória diferencial – DSC**

A análise de DSC foi obtida através do equipamento DSC-60 Plus Shimadzu em atmosfera dinâmica de nitrogênio com vazão de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e taxa de aquecimento à razão de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em cadinho de alumínio.

5.2.4. Preparo dos nanobiocompósitos

Os nanobiocompósitos assim como o filme de PBS puro foram produzidos pelo método *casting* representado na figura 15.

Figura 11 - Representação do preparo dos filmes pelo processo *casting*

Fonte: próprio autor

Para a produção do filme de PBS puro, inicialmente 1,00 g de PBS foi adicionado em 25 mL de clorofórmio e mantido sob agitação vigorosa por 6 horas, a temperatura ambiente, utilizando um agitador magnético IKA[®] modelo C-MAG HS7. Após a solubilização do polímero, a solução foi transferida para uma placa de petri de 9 cm de diâmetro e mantida à temperatura ambiente para a formação do filme polimérico a partir da evaporação do solvente.

Os nanocristais de celulose produzidos e mantidos em clorofórmio foram submetidos a três ciclos de 15 minutos cada de dispersão em banho de água gelada no ultrassom da marca Unique[®], modelo USC-700. Para a produção dos nanobiocompósitos 1,00 g de PBS foi adicionado em 23 mL de clorofórmio e 2 mL da suspensão de NCC dispersa em clorofórmio. Dessa forma foi obtida uma suspensão de PBS com 5% em massa de NCC, que foi transferida para placa de petri para a evaporação do solvente à temperatura ambiente obtenção do nanobiocompósito.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Produção e caracterização dos nanocristais de celulose

O processo de hidrólise realizado no algodão comercial originou uma suspensão estável com aspecto leitoso e homogêneo, conforme ilustrado na Figura 16.

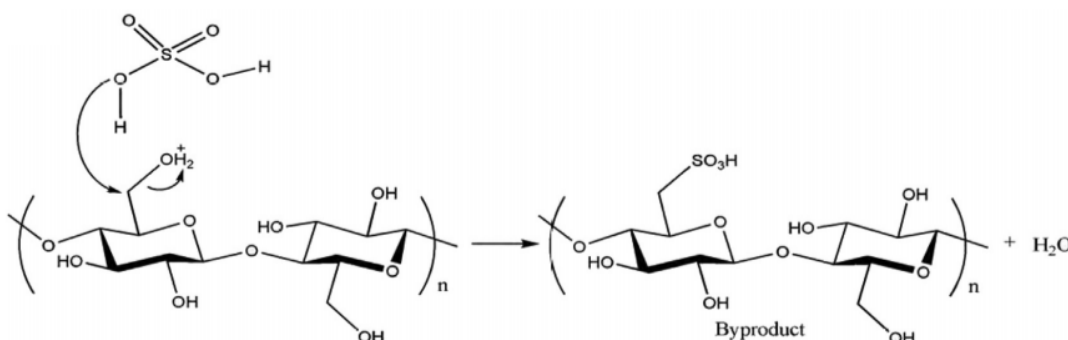
Figura 12 - Suspensão após hidrólise ácida do algodão comercial



Fonte: Próprio autor

Após a diálise, a suspensão foi armazenada por duas semanas na geladeira e não foi observada nenhuma sedimentação do material. Estes resultados sugerem que a hidrólise utilizando ácido sulfúrico, gerou grupos sulfato ácidos que foram introduzidos na superfície da celulose, através da esterificação dos grupos hidroxila (figura17).

Figura 13 - Esterificação dos grupos hidroxila

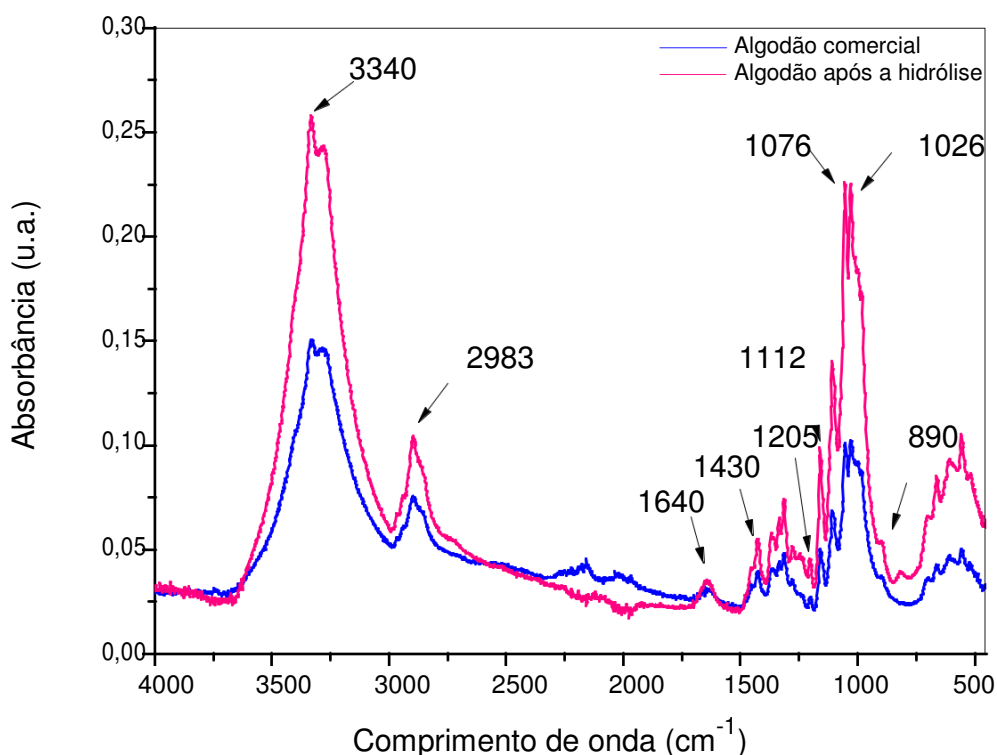


Fonte: NG *et al.*, 2015.

A carga negativa na superfície do material pode ocasionar repulsão elétrica quando em suspensão, resultando em menor tendência à aglomeração (MOON *et al.*, 2011; NG *et al.*, 2015), um dos problemas frequentemente relatados para a utilização de nanocristais de celulose como agente de reforço em matrizes poliméricas (TAIPINA 2012; GEORGE & SABAPATHI, 2015; HON-MENG *et al.*, 2015; PATCHIYA PHANTHONG, *et al.* 2016). Nesse sentido, o tratamento com ácido sulfúrico além de promover a hidrólise ácida pode também diminuir a aglomeração do material a partir da criação de grupos sulfatos na superfície.

Para analisar os grupos funcionais presentes no algodão comercial antes e após a hidrólise ácida realizou-se a técnica de Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Nos espectros de FTIR apresentados na figura 18 observam-se as principais bandas típicas da celulose (TAIPINA, 2012, SÁ *et al.*, 2015; NASCIMENTO *et al.*, 2016).

Figura 14 - FTIR das amostras de algodão antes e após hidrólise ácida

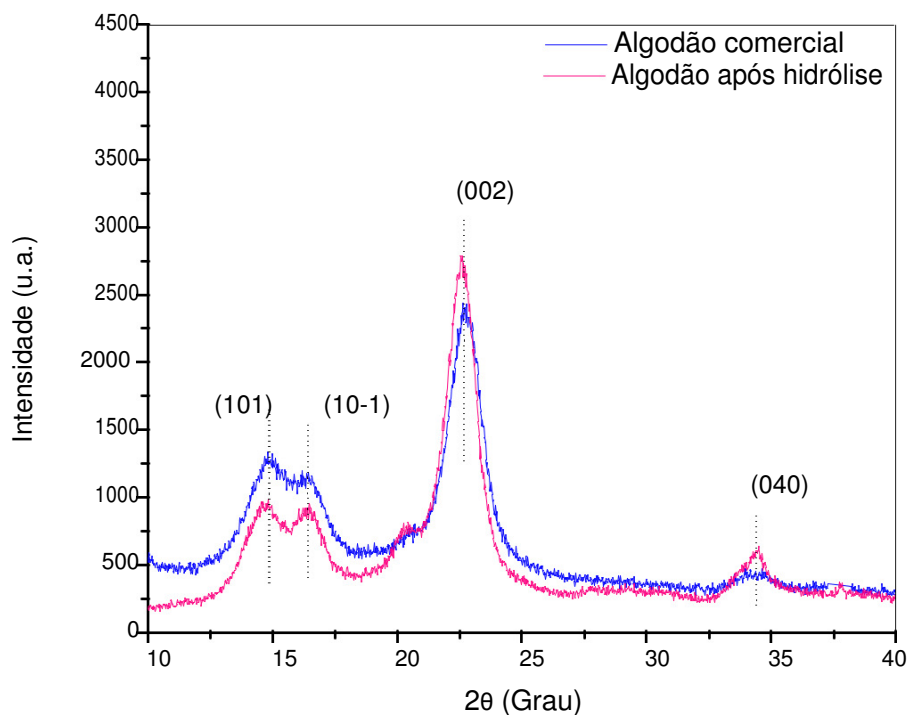


Fonte: Próprio autor.

Em 3340 cm^{-1} observa-se a banda característica do estiramento de grupos O-H livres envolvido em ligações de hidrogênio. A banda 2893 cm^{-1} é atribuída ao estiramento do grupo C-H, correspondente às porções alifáticas em polissacarídeos. A banda em 1640 cm^{-1} está associada com a flexão O-H angular de moléculas de água, uma vez que é difícil extrair a água adsorvida nas moléculas de celulose. A faixa de $1430 - 890\text{ cm}^{-1}$ observada nos espectros são típicas da celulose pura, na faixa de $1000 - 1100\text{ cm}^{-1}$ o estiramento da ligação C-O e em 1112 cm^{-1} o estiramento do anel glicose (JOHAR, *et al.* 2012; NASIR, *et al.*, 2015; THAMBIRAJ & SHANKARAN, 2017). De acordo com Kallel *et al.* (2016), a vibração esquelética do anel de piranose (C-O-C), ocorre na região de $1076-1023\text{ cm}^{-1}$. A banda 1205 cm^{-1} é atribuída à ligação S-O do de sulfato inorgânico devido à reação de esterificação. A nitidez do pico é uma indicação do nível de vibração da banda. A ausência de bandas características da lignina (1245 cm^{-1} e 1510 cm^{-1}) e hemicelulose (1730 cm^{-1}) significa que tanto o algodão quanto a NCC apresentam um alto teor de celulose. Além disso, não foram encontrados picos entre 1710 cm^{-1} e 1750 cm^{-1} que são atribuídos como consequência da despolimerização (ABU-DANSO *et al.*, 2017). Sendo assim, os resultados sugerem que a hidrólise ácida assegurou a integridade estrutural da celulose não ocasionando degradação do material. Os grupos sulfatos observados corroboram a dispersão do material em solução. Além disso, não foram observados por essa técnica a presença de contaminantes no material.

Para determinar as fases cristalinas presentes e a cristalinidade das amostras de algodão comercial e algodão submetido à hidrólise ácida, foram realizadas análises de difração de raios-X (Figura 19).

Figura 15 – Difratomogramas do algodão antes e após hidrólise ácida



Fonte: Próprio autor.

Observou-se a presença dos picos em $2\theta \sim 15^\circ$, $16,5^\circ$, $22,5^\circ$ e $34,5^\circ$, tanto na amostra de algodão quanto no algodão submetido à hidrólise ácida. Esses picos são característicos da celulose do tipo I, com direção cristalográfica (101), (10-1), (002), e (040), respectivamente (JIN, *et al.*, 2015; NAGALAKSHMAIAH, *et al.*, 2016). De acordo com Taipina (2012), a existência de um pico duplo ao redor de 15° , é uma indicação de alto conteúdo celulósico do material. Este resultado já era esperado, uma vez que, o algodão comercial apresenta aproximadamente 90% de celulose (TAIPINA, 2012).

Realizando uma análise comparativa, foi possível observar que a intensidade do pico $2\theta \sim 22,5^\circ$, correspondente ao algodão submetido à hidrólise ácida aumentou, sugerindo o aumento da cristalinidade do material. Além disso, o índice de cristalinidade (I_c) dos cristais foi obtido pelo método de altura de pico e está apresentado na tabela 5. O índice de cristalinidade aumentou de 76,3 % para 85,4 % após o tratamento ácido, confirmando a efetividade do processo. O aumento da

crystalinidade de aproximadamente 11,9% indica a efetividade da hidrólise em remover preferencialmente a fase amorfa da fibra (SUN, *et al.*, 2016; ABU-DANSO *et al.*, 2017).

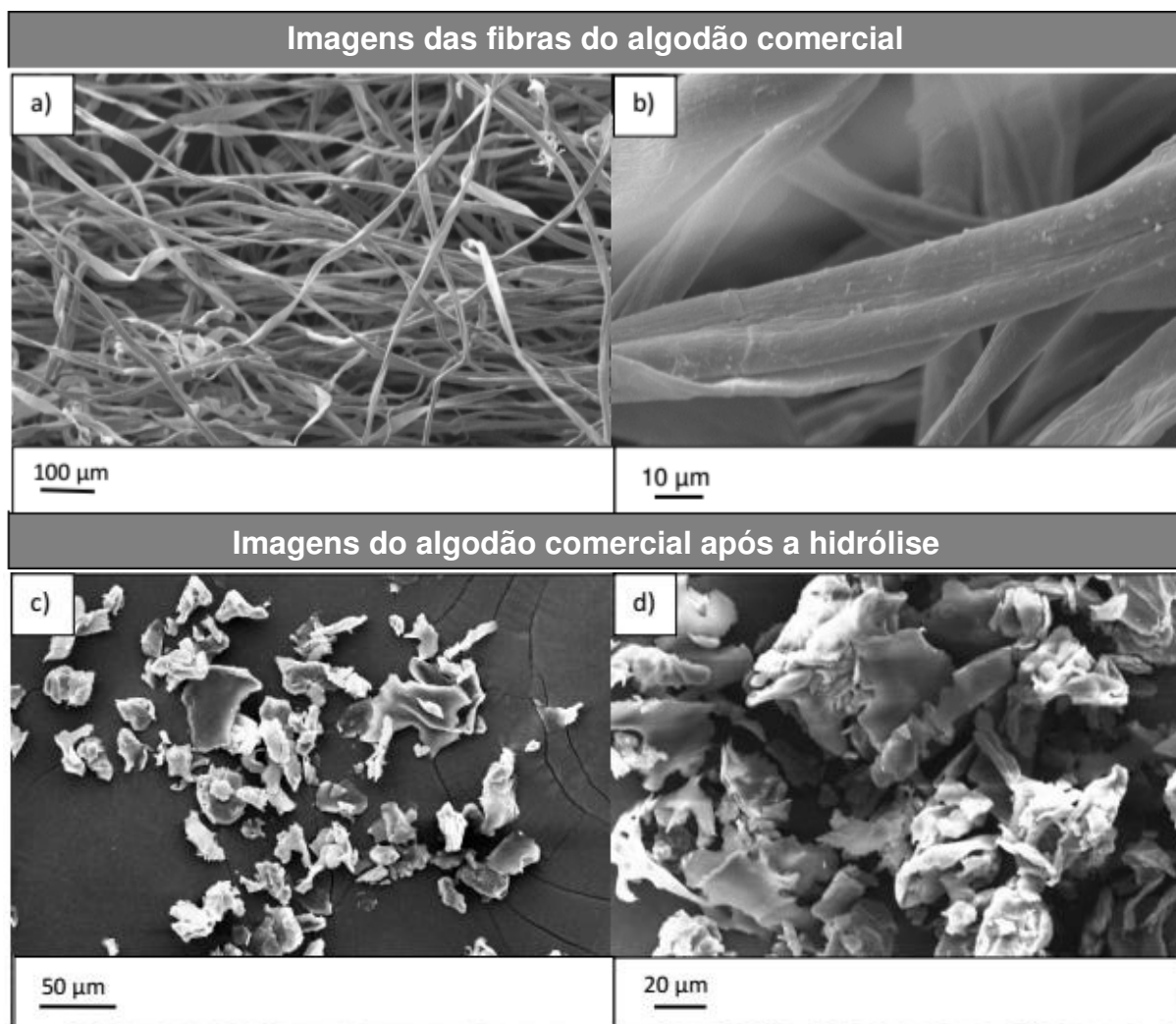
Tabela 5 - Índice de Cristalinidade do algodão e do algodão após a hidrólise

Amostras	Índice de cristalinidade (%)
Algodão	76,3
NCC	85,4

Fonte: Próprio autor

Vários autores mencionaram as limitações de inferir o índice de cristalinidade a partir do método de altura de pico, particularmente devido à subestimação da contribuição da região amorfa, resultando em uma superestimação do I_c . Apesar dessa limitação, o método de altura de pico foi amplamente utilizado para o cálculo do I_c e, portanto, foi usado no presente trabalho para permitir uma comparação dos dados obtidos (THYGESEN *et al.*, 2005; PARK *et al.*, 2010).

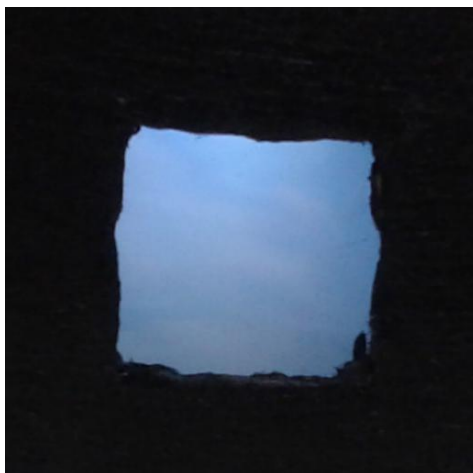
A morfologia das fibras de algodão comercial e do algodão submetido à hidrólise ácida, previamente liofilizado, foram observados através de microscopia eletrônica de varredura (figura 20). Nas figuras 20 a e 20 b, observa-se a morfologia característica das fibras de algodão. Nos painéis d e c pode-se observar o algodão após hidrólise ácida. O aspecto característico das fibras de algodão não está presente, ao contrário nota-se aglomerados irregulares de material. Resultados semelhantes foram observados por ZHOU *et al.*, (2016).

Figura 16 - MEV das fibras de algodão antes e após hidrólise ácida

Fonte: Próprio autor

Devido a limitações do equipamento não é possível visualizar nanocristais de celulose. Entretanto, um ensaio simples utilizando lentes polarizadas pode ser utilizado para verificar a existência de nanocristais de celulose, devido a sua capacidade de auto-organização em arranjo de cristal líquido quando dispersos (MORELLI, 2014). Na fotografia da figura 21 pode-se observar um padrão de cores que muda periodicamente em uma, duas ou três dimensões, isso ocorre porque os nanocristais podem diferenciar seletivamente certos comprimentos de onda da luz. Esse é um comportamento característico da presença de nanocristais de celulose dispersos em água.

Figura 17 - Fotografia da suspensão dos nanocristais de celulose



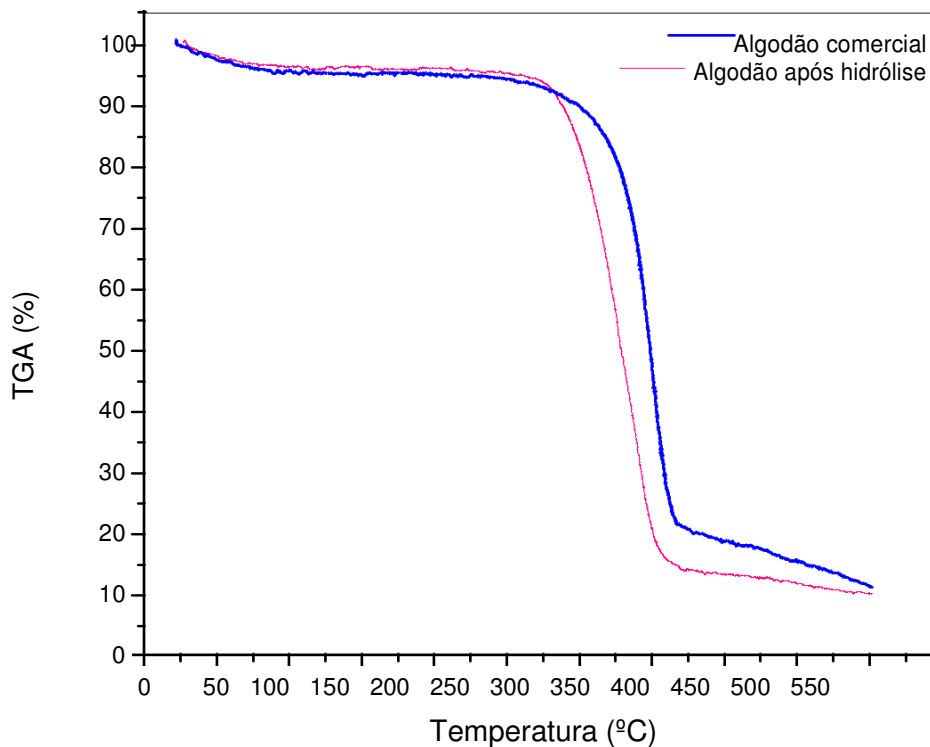
Fonte: Próprio autor.

Além disso, o fato de o tratamento ácido não ter ocasionado a degradação da celulose como observado nas análises de FTIR, mas ter aumentado a cristalinidade em relação ao algodão comercial, provavelmente devido à remoção preferencial da porção amorfa, sugerem que a técnica utilizada foi eficaz para produzir nanocristais de celulose.

Ainda de acordo com os resultados obtidos no FTIR o algodão comercial submetido à hidrólise ácida mantém grupos sulfatos na superfície que promovem a sua dispersão. Entretanto, nas micrografias eletrônicas observa-se aglomeração do material. Como a amostra antes de ser analisada no MEV foi liofilizada é possível que os grupos sulfatos presentes na superfície não tenham conseguido manter o material suficientemente disperso (HU & ABIDI, 2016; HEA, *et al.* 2017).

Uma alternativa para essa limitação é a manutenção dos nanocristais em suspensão e a realização de troca de solventes até se obter uma suspensão que pode ser usada para dissolver o material que será utilizado como a fase de matriz no processo de produção do nanobiocompósitos (MORELLI, 2014).

As curvas termogravimétricas do algodão comercial e do algodão submetido à hidrólise ácida estão representadas na figura 22.

Figura 18 - TGA das fibras de algodão antes e após hidrólise ácida

Fonte: Próprio autor.

Observa-se uma pequena perda de massa inicial de aproximadamente 5 % entre 50 e 100 °C, que pode ser atribuído à evaporação de água adsorvida (LAMAMING, *et al.*, 2015). O principal estágio de degradação térmica ocorreu na faixa de temperatura de 275 a 375 °C. A temperatura máxima de degradação do algodão foi de 325 °C, enquanto que a do algodão após a hidrólise foi de 300 °C. A redução da temperatura de degradação do algodão após a hidrólise pode ser atribuída às suas menores dimensões em comparação com as fibras de algodão, uma vez que possuem uma maior área superficial exposta ao calor. Outra justificativa seria a presença de grupos sulfato que exercem um efeito catalítico na degradação da celulose (MARIANO *et al.*, 2016; MORIANA, VILAPLANA, EKA 2016).

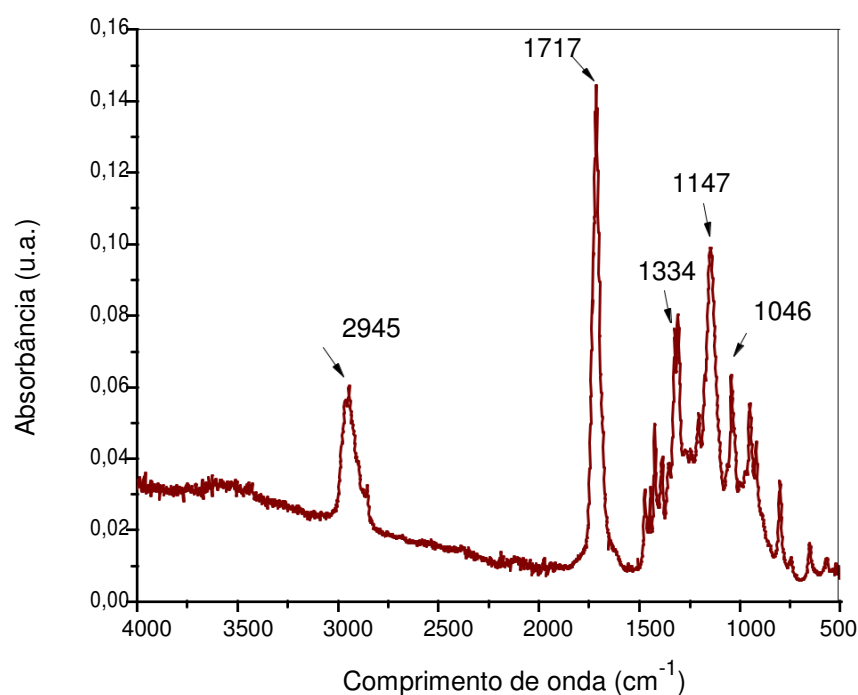
Desta forma, o conjunto dos resultados obtidos indicam que os parâmetros utilizados para o processo de hidrólise ácida foram eficazes para a obtenção dos nanocristais

de celulose, permitindo a inserção de grupos sulfatos na superfície, que auxiliaram na dispersão. Além disso, a fonte de celulose utilizada para a obtenção dos nanocristais foi o algodão comercial, um material que possui baixo custo, fácil obtenção, além de não apresentar lignina em sua composição, o que reduz o número de etapas do isolamento e consequentemente o custo associado do produto final.

6.2 Caracterização do poli(succinato de butileno) - PBS

O PBS foi submetido ao ensaio de FTIR para avaliar sua estrutura química (figura 23).

Figura 19 – Resultado da análise de FTIR do PBS



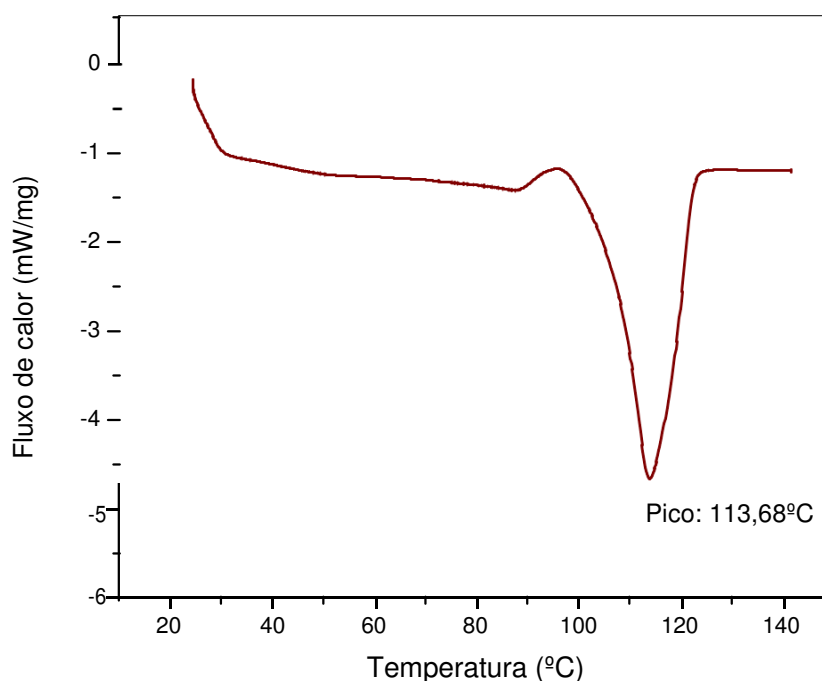
Fonte: Próprio autor.

A banda de 1046 cm^{-1} é característica das vibrações de alongamento das ligações O-C-C do PBS e a banda 1147 cm^{-1} do estiramento da ligação C-O. Em torno de

1334 e 2945 cm^{-1} encontram-se as bandas características do PBS devido às deformações axiais simétricas e assimétricas dos grupamentos $-\text{CH}_2-$ na cadeia principal do polímero. A banda próxima a 1717 cm^{-1} é devida ao alongamento da carbonila C=O de grupo éster (NASCIMENTO *et al.*, 2016). Não foram observadas bandas que pudessem indicar a presença de contaminação.

Na figura 24 encontra-se representado o resultado da análise de DSC do PBS.

Figura 20 – Resultado da análise de DSC do PBS



Fonte: Próprio autor.

O PBS utilizado é um polímero semicristalino com temperatura de fusão (T_m) de 113,68 °C. O resultado da temperatura de fusão obtido está de acordo com o descrito na literatura (HENKE, *et al.* 2017). Não foi possível observar picos de fusão dupla como relatado em alguns trabalhos, uma vez que, esses picos estão relacionados à recristalização dos cristalitos com baixa estabilidade térmica, e nesse ensaio não foi realizado o resfriamento e nova fusão do polímero (LIU, *et al.* 2006; WANG, *et al.* 2013). De maneira geral sua temperatura de fusão lhe confere uma ampla gama de trabalho, permitindo seu processamento através da extrusão,

moldagem por injeção e moldagem compressão (FABBRI *et al.* 2015, NERANTZAKI *et al.* 2017).

6.3 Produção e caracterização dos nanobiocompósitos

O método *casting* adotado para a produção de filmes de PBS e do nanobiocompósitos não se mostrou eficiente, uma vez que a evaporação do solvente não proporcionou a obtenção de filmes uniformes, conforme apresentado na figura 2

Figura 21 - Filme de PBS obtido pelo método *casting*

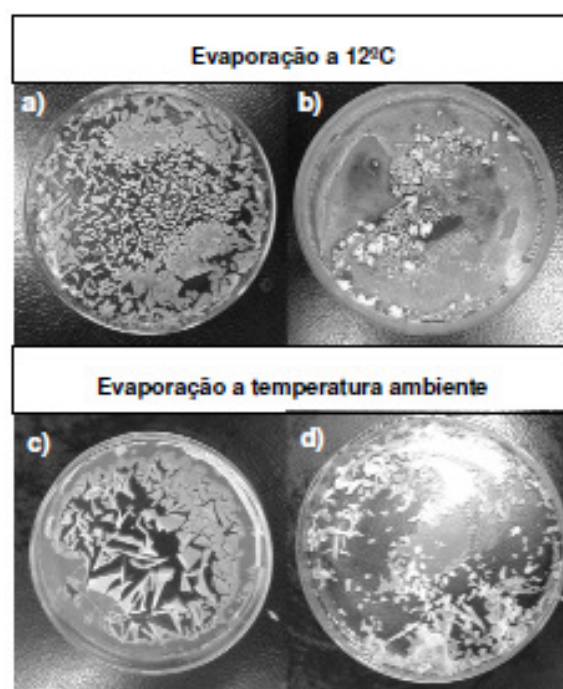


Fonte: Próprio autor.

Mediante os primeiros resultados foram levantadas algumas hipóteses para causas do problema apresentado, dentre elas a evaporação muito rápida do solvente e espessura inadequada dos filmes. Baseado nessas hipóteses foram feitas novas tentativas de produção dos filmes, alterando as condições de evaporação e quantidade de material utilizada para a formação do filme. Para isso, diferentes volumes de solução foram transferidos para as placas de Petri, que foram submetidas a diferentes condições de evaporação (Figura 26). Os volumes utilizados

foram 12 mL e 8 mL, as condições de evaporação foram: temperatura de 12 °C e placas abertas (painéis a e b) e temperatura ambiente com uma tampa de papel alumínio perfurado (painéis c e d).

Figura 22 - Filmes produzidos em diferentes condições



Fonte: Próprio autor.

Mesmo após as modificações na etapa de evaporação não foi possível obter filmes íntegros para a realização dos ensaios de caracterização dos nanobiocompósitos e análise da capacidade de reforço dos nanocristais de celulose. É importante salientar que o método *casting* foi escolhido por ser uma técnica que minimiza a aglomeração dos NCC, pelo fato do material não precisar passar pelo processo de secagem. Porém, as características de baixa flexibilidade e resistência mecânica do PBS influenciaram de forma negativa na formação do filme, fazendo com que ele

trincasse durante a evaporação do solvente. Nesse sentido, uma estratégia para fornecer uma solução a essa limitação é o desenvolvimento de blendas poliméricas. Luz e colaboradores (2016), produziram uma blenda de PBS e PLA, reforçados com nanocristais de celulose utilizando o método *casting*. O material resultante apresentou melhora significativa nas propriedades mecânicas.

Além da produção de filmes de PBS por *casting*, e devido à baixa resistência mecânica desse polímero, inúmeros trabalhos utilizaram a técnica de moldagem por compressão para produzir filmes de PBS (XIE, *et al.* 2015; FABBRI, *et al.* 2015). Avolio e colaboradores (2015), obtiveram compósitos de poli(succinato de butileno-co- adipato) PBSA, reforçados com celulose cristalina, adicionando uma etapa de mistura, em um misturador interno, antes do processo de compressão. Resultados semelhantes também foram obtidos na produção de um compósito de PBSA reforçado com NCC, que antes de ser moldado por compressão foi fundido e misturado em um reômetro do tipo Haake (ZHANG & ZHANG, 2015).

Tendo em vista a limitação de aglomeração de NCC mesmo após modificações químicas na superfície, a estratégia de manter o material em solução após trocas consecutivas de solventes é uma abordagem interessante, e que pode ser mantida no preparo de filmes por moldagem por compressão fazendo previamente uma etapa de mistura em um misturador interno.

Devido aos problemas ocorridos no preparo de filmes de PBS por *casting* não foi possível avaliar o efeito dos NCC como agente de reforço em matrizes poliméricas utilizando o PBS. Entretanto, a técnica de hidrólise ácida do algodão comercial foi eficiente para produzir nanocristais de celulose que se mantiveram dispersos em solução por semanas, apresentando uma potencial aplicação como agente de reforço em nanobiocompósitos de matriz polimérica.

7 CONCLUSÕES

No presente trabalho nanocristais de celulose (NCC) foram obtidos a partir da hidrólise ácida do algodão comercial, um material abundante e barato. O processo utilizado demonstrou ser eficiente uma vez que os resultados dos ensaios físico-químicos indicaram que a hidrólise foi capaz de remover as regiões amorfas, sem ocasionar a degradação do material. Além disso, o uso do ácido sulfúrico permitiu a obtenção de uma suspensão com os nanocristais dispersos, demonstrando ser uma forma simples e de baixo custo, para a realização da modificação covalente na superfície dos NCC. Deste modo, o material produzido apresenta uma potencial aplicação como agente de reforço em matrizes poliméricas, entretanto, não foi possível verificar a eficiência mecânica desse reforço nos nanobiocompósitos de PBS e NCC devido a dificuldades na produção dos filmes pela técnica de *casting*.

8 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar a técnica de microscopia de transmissão eletrônica (MET) para confirmar da existência dos nanocristais de celulose e para determinar o diâmetro e o comprimento médio do material;
- Produzir e caracterizar filmes a partir da técnica de *casting* utilizando uma blenda de PBS com outros polímeros, como por exemplo, poli(ácido láctico) reforçados com NCC;
- Produzir e caracterizar filmes de PBS reforçado com NCC a partir da técnica de moldagem por compressão do material previamente fundido e disperso em rêometro do tipo Haake.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABU-DANSO, E. *et al.* Pretreatment assisted synthesis and characterization of cellulose nanocrystals and cellulose nanofibers from absorbent cotton. **International journal of biological macromolecules**, [S.L.], v. 102, p. 248–257, set. 2017.

AGARWAL, U. P. Raman imaging to investigate ultrastructure and composition of plant cell walls: distribution of lignin and cellulose in black spruce wood (*picea mariana*). **Planta**, [S.L.], v. 224, n. 5, p. 1141 -1153, jun. 2006.

ALEMDAR, A. SAIN, M. Solation and characterization of nanofibers from agricultural residues – wheat straw and soy hulls. **Bioresource technology**, Toronto, v. 99, p. 1664–1671, abr. 2007.

AL-OQLA, F. M.; SAPUAN, S. Natural fiber reinforced polymer composites in industrial applications: feasibility of date palm fibers for sustainable automotive industry. **Journal of cleaner production**, [S.L.], v. 66, p. 347-354, jan. 2014.

ARAKI, JUN; WADA, MASAHIKA; KUGA, SHIGENORI. Steric stabilization of a cellulose microcrystal suspension by poly(ethylene glycol) grafting. **Langmuir**, [S.L.], v. 17, n. 1, p. 21-27, jan. 2001.

ARRAKHIZ, F. Z., *et al.* Mechanical and thermal properties of natural fibers reinforced polymer composites: doum/low density polyethylene. **Materials & design**, [S.L.], v. 43, p. 200-205, jan. 2013.

AVOLIO, R. *et al.* Effect of cellulose structure and morphology on the properties of poly(butylene succinate-co-butylene adipate) biocomposites. **Carbohydrate polymers**, [S.L.], v. 133, n.11, p. 408–420, jul. 2015.

AZIM, H. *et al.* *Candida antarctica* lipase b-catalyzed synthesis of poly(butylene succinate): shorter chain building blocks also work. **Biomacromolecules**, v. 7, n. 11, p. 3093–3097, set. 2006.

AZOUZ, B. K. *et al.* Simple method for the melt extrusion of a cellulose nanocrystal reinforced hydrophobic polymer. **Acs macro letters**, [S.L.], v. 1, n. 1, p. 236–240, dez. 2011.

BAI, Y. *et al.* Self-luminous fiber-reinforced polymer composites for structural applications. **Journal of materials in civil engineering**, [S.L.], v. 27, n. 3, jan. 2015.

BAKIS, C. E. *et al.* Fiber-reinforced polymer composites for construction—state-of-the-art review. **Journal of composites for construction**, [S.L.], v. 6, n. 2, p. 73-87, mai. 2002.

BECK-CANDANEDO, STEPHANIE; ROMAN, MAREN; GRAY, DEREK G. Effect of reaction conditions on the properties and behavior of wood cellulose nanocrystal suspensions. **Biomacromolecules**, [S.L.], v. 6, n. 2, p. 1048-1054, jan. 2005.

BEGUM, K.; ISLAM, M. A. Natural fiber as a substitute to synthetic fiber in polymer composites: a review. **Research journal of engineering sciences**, [S.L.], v. 2, n. 3, p. 46-53, abr. 2013.

BOUJEMAOUI, A. *et al.* Preparation and characterization of functionalized cellulose nanocrystals. **Carbohydrate polymers**, Stockholm, v. 115, p. 457–464, set. 2015.

CAO, X. *et al.* Cellulose nanowhiskers extracted from tempo-oxidized jute fibers. **Carbohydrate polymers**, [S.L.], v. 90, p. 1075–1080, jun. 2012.

CORREA, A. C. Preparação de nanofibras de celulose a partir de fibras de Caruaru para desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos com EVA, 2010, 130f. Tese (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

DICKER, M. P. *et al.* Green composites: a review of material attributes and complementary applications. **Composites: part a**, [S.L.], v. 56, p. 280–289, jan. 2014.

DITTENBER, D. B.; GANGARAO, H. V.S. Critical review of recent publications on use of natural composites in infrastructure. **Composites part a: applied science and manufacturing**, [S.L.], v. 43, n. 8, p. 1419-1429, ago. 2012.

DONG, X. M.; REVOL, J.; GRAY, D. G. Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose. **Cellulose**, [S.L.], n. 5, p. 19–32, mar. 1998.

EICHHORN, S.J.; DAVIES, G.R. Modelling the crystalline deformation of native and regenerated cellulose. **Cellulose**, [S.L.], v. 13, n. 3, p. 291–307, jun. 2006.

ELAZZOUI-HAFRAOUI, S. *et al.* The shape and size distribution of crystalline nanoparticles prepared by acid hydrolysis of native cellulose. **Biomacromolecules**, [S.L.], v. 9, n. 1, p. 57–65, abr. 2008.

ENDES, C. *et al.* A critical review of the current knowledge regarding the biological impact of nanocellulose. **Journal of nanobiotechnology**, [S.L.], p. 1-14, dez. 2016.

ENDES, C. *et al.* Fate of cellulose nanocrystal aerosols deposited on the lung cell surface in vitro. **Applied materials and interfaces**, [S.L.], v. 16, p. 267–1275, mar. 2015.

ESPINO-PÉREZ, E. *et al.* Influence of chemical surface modification of cellulose nanowhiskers on thermal, mechanical, and barrier properties of poly(lactide) based bionanocomposites. **European polymer journal**, [S.L.], v. 49, p. 3144–3154, jul. 2013.

EYLEY, S.; THIELEMANS, W. Surface modification of cellulose nanocrystals. review. **The royal society of chemistry**, [S.L.], n. 6, p. 7764–7779, abr. 2014.

FABBRI, M. *et al.* The effect of plasma surface modification on the biodegradation rate and biocompatibility of a poly(butylene succinate)-based copolymer. **Polymer degradation and stability**, [S.L.], v. 121, n.11, p. 271-279, set. 2015.

FAN, JIN-SHI; LI, YAN-HAO. Maximizing the yield of nanocrystalline cellulose from cotton pulp fiber. **Carbohydrate polymers**, [S.L.], v. 88, p. 1184–1188, fev. 2012.

FOLLAIN, N. *et al.* Water transport properties of bio-nanocomposites reinforced by luffa cylindrica cellulose nanocrystals. **Journal of membrane science**, [S.L.], v. 427, p. 218–229, jan. 2013.

FORTUNATI, E. *et al.* Processing and characterization of nanocomposite based on poly(butylene/triethylene succinate) copolymers and cellulose nanocrystals. **Carbohydrate polymers**, [S.L.], v. 165, n.11, p. 51–60, jun. 2017.

GEORGE, J.; AS, B.; HATNA, S. Synthesis and characterization of bacterial cellulose nanocrystals and their pva nanocomposites. **Advanced materials research**, [S.L.], v. 123, p. 383-386, ago. 2010.

GEORGE, J.; HATNA, S. High performance edible nanocomposite films containing bacterial cellulose nanocrystals. **Carbohydrate polymers**, [S.L.], v. 87, p. 2034-2037, jan. 2012.

GEORGE, J.; SABAPATHI, Sn. Cellulose nanocrystals: synthesis, functional properties, and applications. **Nanotechnology, science and applications**, [S.L.], v. 8, p.45-54, nov.2015.

GEORGE, M.; CHAE, M.; BRESSLER, D. C. Composite materials with bast fibres: structural, technical, and environmental properties. **Progress in materials science**, [S.L.], v. 83, p. 1–23, abr. 2016.

GEORGOUSOPOULOU, I. *et al.* Thermo-mechanical degradation and stabilization of poly(butylene succinate). **Polymer degradation and stability**, [S.L.], v. 128, p. 182-192, jun. 2016.

GIGLI, M. *et al.* Poly(butylene succinate)-based polyesters for biomedical applications: a review. **European polymer journal** , [S.L.], v. 75, p. 431–460, fev. 2016.

GRISHKEWICH, N. *et al.* Recent advances in the application of cellulose nanocrystals. **Current opinion in colloid & interface science**, [S.L.], v. 29, n.11, p. 32–45, mar. 2017.

HABIB, Y.; LUCIA, L. A.; ROJAS, O. J. Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications. **Chemical reviews**, [S.L.], v. 110, n. 6, p. 3479– 3500, abr. 2010.

HEA, J. *et al.* Lyotropic liquid crystal behavior of carboxylated cellulose nanocrystals. **Carbohydrate polymers**, [S.L.], v. 164, p. 364-369, mai. 2017.

HENKE, L. *et al.* Biodegradable and bio-based green blends from carbon dioxide-derived bioplastic and poly(butylene succinate). **Journal of polymers and the environment**, [S.L.], v. 25, n. 2, p. 499–509, jun. 2017.

HU, F. *et al.* Reinforcement and nucleation of acetylated cellulose nanocrystals in foamed polyester composites. **Carbohydrate polymers**, [S.L.], v. 129, p. 208 - 215, set. 2015.

HU, Y.; ABIDI, N. Distinct chiral nematic self-assembling behavior caused by different size-unified cellulose nanocrystals via a multistage separation. **Langmuir**, [S.L.], v. 32, n. 38, p. 9863–9872, set. 2016.

ISOGAI, A. *et al.* Solid-state CP/MAS C¹³ NMR study of cellulose polymorphs.

Macromolecules, [S.L.], v. 22, n. 7, p. 3168-3172, set. 1989.

JEAN, B. *et al.* Structural details of cellulose nanocrystals/polyelectrolytes multilayers probed by neutron reflectivity and afm. **Langmuir**, França, v. 24, n. 7, p. 3452-3458, jan. 2008.

JIN, L. *et al.* Amino-functionalized nanocrystalline cellulose as an adsorbent for anionic dyes. **Cellulose**, [S.L.], v. 22, p. 2443–2456, mai. 2015.

JOHAR, N. *et al.* Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk. **Industrial crops and products**, [S.L.], v. 37, p. 93– 99, jan. 2012.

KALLEL, F. *et al.* Isolation and structural characterization of cellulose nanocrystals extracted from garlic straw residues. **Industrial crops and products**, [S.L.], v. 87, p. 287–296, set. 2016.

KARGARZADEH, H. *et al.* Recent developments on nanocellulose reinforced polymer nanocomposites: a review. **Polymer**, [S.L.], v. 132, p. 368-393, dez. 2017.

KHALIL, H. A. *et al.* Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: a review. **Carbohydrate polymers**, [S.L.], v. 87, p. 963–979, ago. 2012.

KIMURA, F. *et al.* Magnetic alignment of the chiral nematic phase of a cellulose microfibril suspension. **Langmuir**, [S.L.], v. 21, p. 2034-2037, nov. 2005.

KLEMM, D., *et al.* Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Polymer science**, [S.L.], n. 44, p. 3358-3393, abr. 2005.

- KLOCK, U.; ANDRADE, A. S. **Manual didático: Química da Madeira**. 4 ed. Curitiba: Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal – Setor de Ciências Agrárias – da Universidade Federal do Paraná, 2013. 1-81 p.
- KUDLICKA, K.; BROWN, R. M. Cellulose biosynthesis in higher plants. **ACTA societatis botanicorum poloniae**, Polonia, v. 65, n. 2, p. 17-24, mar. 1996.
- LAMAMING, J. *et al.* Cellulose nanocrystals isolated from oil palm trunk. **Carbohydrate polymers**, [S.L.], v. 127, p. 202-208, ago. 2015.
- LI, W. *et al.* Preparation and properties of cellulose nanocrystals reinforced collagen composite films. **Journal of biomedical materials research**, [S.L.], p. 1131– 1139, abr. 2014.
- LI, X. *et al.* Thermal diffusivity, thermal conductivity, and specific heat of flax fiber–hdpe biocomposites at processing temperatures. **Composites science and technology**, [S.L.], v. 68, n. 7, p. 280–289, jun. 2008.
- LIN, N.; DUFRESNE, A. Nanocellulose in biomedicine: current status and future prospect. **European polymer journal**, [S.L.], v. 59, p. 302–325, ago. 2014.
- LIU, X. *et al.* Cinética de cristalização não isotérmica e comportamentos de fusão de poli (butileno succinato) e seu copoliéster modificado com unidades de imina trimelítica. **Journal applied polymer science**, [S.L.], v. 102, p. 2493-2499, nov. 2006.
- LIU, Y. *et al.* Toughening effect of poly(d-lactide)-b-poly(butylene succinate)-b-poly (d-lactide) copolymers on poly(l-lactic acid) by solution casting method. **Materials letters**, [S.L.], v. 155, p. 94-96, set. 2015.
- LU, H. *et al.* Biodegradable poly(ethylene succinate) blends and copolymers containing minor amounts of poly(butylene succinate). **Journal of applied polymer science**, [S.L.], v. 116, n. 6, p. 3693 -3701, jun. 2010.
- LU, N.; OZA, S. A comparative study of the mechanical properties of hemp fiber with virgin and recycled high density polyethylene matrix. **Composites: part b**, [S.L.], v. 45, p. 1651–1656, jan. 2013.

LU, P.; HSIEH, Y. Preparation and properties of cellulose nanocrystals: rods, spheres, and network. **Carbohydrate polymers**, [S.L.], v. 82, p. 329–336, abr. 2010.

LUZ, S. M. *et al.* Polypropylene Composites Reinforced with Biodegraded Sugarcane Bagasse Fibers: Static and Dynamic Mechanical Properties. **Mat. Res.**, São Carlos, v. 19, n. 1, p. 75-83, Fev. 2016.

LUZI, F. *et al.* Production and characterization of pla_pbs biodegradable blends reinforced with cellulose nanocrystals extracted from hemp fibres. **Industrial crops and products**, [S.L.], v. 93, p. 276-289, dez. 2016.

MAHMOUD, K. A. *et al.* Effect of surface charge on the cellular uptake and cytotoxicity of fluorescent labeled cellulose nanocrystals. **Applied materials and interfaces**, [S.L.], v. 2, n. 10, p. 2924–2932, set. 2010.

MAITI, S. *et al.* Preparation and characterization of nano-cellulose with new shape from different precursor. **Carbohydrate polymers**, [S.L.], v. 98, p. 562–567, jun. 2013.

MAO, H. *et al.* Biodegradation of poly(butylene succinate) by fusarium sp. fs1301 and purification and characterization of poly(butylene succinate) depolymerase. **Polymer degradation and stability**, [S.L.], v. 114, p. 1-7, abr. 2015.

MARÍA, A. M. M.; RITA, T. B. D.; CECILIA, M. F. Filmes biodegradáveis: incorporação de microfibras e nanofibras de celulose obtidas de fontes vegetais. **Revista especializada en ingeniería de procesos en alimentos y biomateriales - publicaciones e investigación**, [S.L.], v. 5, p. 11-28, ago. 2011.

MARIANO, M. *et al.* Impact of cellulose nanocrystal aspect ratio on crystallization and reinforcement of poly(butylene adipate-co-terephthalate). **Journal of polymer science. part b, polymer physics**, [S.L.], v. 54, n. 22, p. 2284 -2297, jun. 2016.

MEDEIROS, E. S. *et al.* Self-assembled films of cellulose nanofibrils and poly(o-ethoxyaniline). **Colloid polym sci**, [S.L.], v. 286, p. 1265–1272, jul. 2008.

MILANEZ, D. H. *et al.* Prospecção tecnológica sobre nanocelulose aplicada a materiais compósitos. **21º cbecimat - congresso brasileiro de engenharia e ciência dos materiais**, Cuiabá, p.1-8, nov. 2014.

MITRA, B.C. Environment friendly composite materials: biocomposites and green composites. **Defence science journal**, [S.L.], v. 4, n. 3, p. 244-261, mai. 2014.

MOON, R. J. *et al.* Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Royal society of chemistry**, [S.L.], v. 40, p. 3941–3994, mai. 2011.

MORAES, A. S., *et al.* Caracterização morfológica de nanocristais de celulose. **Revista materia**, [S.L.], v. 21, n. 2, p. 532-540, mar. 2015.

MORAES, M. A.; BEPPU, M. M. Biocomposite membranes of sodium alginate and silk fibroin fibers for biomedical applications. **Journal of applied polymer science**, [S.L.], v. 130, n. 5, p.111-222, jun./jul. 2013.

MORAIS, S. A.; NASCIMENTO, E. A.; MELO, D. C. Análise da madeira de pinus oocarpa parte I – estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. **Sociedade de investigações florestais**, Viçosa, v. 29, n. 3, p. 461-470, abr. 2005.

MORELLI, C. L. Processamento e estudo das propriedades de filmes e peças injetadas de nanonobiocompósitos de nanocristais de celulose e matrizes biodegradáveis, 2014, 180f. Tese em co-tutela (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2014.

MORIANA, R.; VILAPLANA, F.; EKA, M. Cellulose nanocrystals from forest residues as reinforcing agents for composites: a study from macro- to nano-dimensions. **Carbohydrate polymers**, [S.L.], v. 139, p. 139-149, mar. 2016.

NAGALAKSHMAIAH, M. *et al.* Surface adsorption of triblock copolymer (peo– ppo– peo) on cellulose nanocrystals and their melt extrusion with polyethylene. **RSC Advances**, [S.L.], v. 70, n. 6, p. 66224–66232, jan. 2016.

NAGUIB, H. M. *et al.* Effect of fiber loading on the mechanical and physical properties of “green” bagasseepolyester composite. **Journal of radiation research and applied sciences**, [S.L.], v. 8, p. 5 4 4-5 4 8, jun. 2015.

NAKASHIMA, K. *et al.* The crystalline phase of cellulose changes under developmental control in a marine chordate. **Cellular and Molecular Life Sciences**, [S.L.], p. 1623–1631, out. 2010.

NASCIMENTO, M.F., SILVA, F.M., SOUZA Jr., F.G. Modificação quitosana com poli (succinato de butileno) via polimerização interfacial. **Anais 22^o cbecimat - congresso brasileiro de engenharia e ciência dos materiais**, [S.L.], p.111-222, nov. 2016.

NASCIMENTO, P *et al.* Nanocellulose Produced from Rice Hulls and il's Effect on the Properties of Biodegradable Starch Films. **Mat. Res.**, [s.l.], v.19, n.1, p. 167-174, fev.2016.

NASIR, M. *et al.* Spectroscopic and morphological investigation of chemically treated cellulose nanowhiskers (cnw) prepared from cotton sliver. **Applied nanoscience**, [S.L.], v. 5, n. 3, p. 291–296, mar. 2015.

NERANTZAKI, M. *et al.* A biomimetic approach for enhancing adhesion and osteogenic differentiation of adipose-derived stem cells on poly(butylene succinate) composites with bioactive ceramics and glasses. **European polymer journal**, [S.L.], v. 87, p. 159-173, fev. 2017.

NG, H. *et al.* Extraction of cellulose nanocrystals from plant sources for application as reinforcing agent in polymers. **Composites part b**, [S.L.], v. 25, p. 176-200, jan. 2015.

NISHIYAMA, Y. *et al.* Neutron crystallography, molecular dynamics, and quantum mechanics studies of the nature of hydrogen bonding in cellulose I β . **Biomacromolecules**, [S.L.], v. 9, n. 11, p. 3133–3140, nov. 2008.

OLIVEIRA, T. A. *et al.* Avaliação do uso de agente compatibilizante no comportamento mecânico dos compósitos pebd reforçados com fibras de coco verde. **Cadernos unifoa**, Rio de janeiro, v. 14, p. 11-16, dez. 2010.

PANAITESCU, D. M; FRONE, A. N.; NICOLAE, C. Micro- and nano-mechanical characterization of polyamide 11 and its composites containing cellulose nanofibers. **European polymer journal**, [S.L.], v. 49, p. 3857–3866, out. 2013.

PARK, S. *et al.* Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance. . **Biotechnology for biofuels**, [S.L.], v. 3, n. 10, p. 2-10, mai. 2010.

PENG, B. L. *et al.* Chemistry and applications of nanocrystalline cellulose and its derivatives: a nanotechnology perspective. **The canadian journal of chemical engineering**, Cidade, v. 89, p. 1191-1206, out. 2017.

PHANTHONG, P. *et al.* Amphiphobic nanocellulose-modified paper: fabrication and evaluation. **The royal society of chemistry**, [S.L.], v. 6, p. 13328–13334, jan. 2016.

RAHIMI, M. *et al.* Biocompatible magnetic tris(2-aminoethyl)amine functionalized nanocrystalline cellulose as a novel nanocarrier for anticancer drug delivery of methotrexate. **New journal of chemistry**, [S.L.], v. 41, n. 5, p. 2160-, jan. 2017.

RAO, K. M.; KUMAR, A.; HAN, S. S. Polysaccharide based bionanocomposite hydrogels reinforced with cellulose nanocrystals: drug release and biocompatibility analyses. **International journal of biological macromolecules**, [S.L.], v. 101, p. 165–171, mar. 2017.

RESTREPO, S. M. V.; ARROYAVE, G. J. P.; VÁSQUEZ, D. H. G. Uso de fibras vegetales en materiales compuestos de matriz polimérica: una revisión con miras a su aplicación en el diseño de nuevos productos. **Informador técnico**, Colombia, v. 80, n. 1, p. 77-86, jan/jun.2016.

REVOL, J.-F. On the cross-sectional shape of cellulose crystallites in *Valonia ventricosa*. **Carbohydrate polymers**, [S.L.], v. 2, n. 2, p. 123-134, mar. 1982.

RODRIGUEZ, N. L. G.; THIELEMANS, W.; DUFRESNE, A. Sisal cellulose whiskers reinforced polyvinyl acetate nanocomposites. **Cellulose**, [S.L.], v. 3, p. 261 –270, jan. 2006.

ROSA, M. *et al.* Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. **Carbohydrate polymers**, [S.L.], v. 81, p. 83–92, fev. 2010.

S, JAYAVANI. *et al.* Recent development and future trends in coir fiber-reinforced green polymer composites: review and evaluation. **Polymer composites**, [S.L.], v. 37, n. 11, p. 3297-3309, nov. 2016.

SALAJKOVA, M.; BERGLUNDAB, L. A.; ZHOU, Qi. Hydrophobic cellulose nanocrystals modified with quaternary ammonium salts. **Journal of materials chemistry**, [S.L.], v. 22, p. 19798–19805, ago. 2012.

SHANDILYA, N.; CAPRON, I. Safer-by-design hybrid nanostructures: an alternative to conventional titanium dioxide uv filters in skin care products. **Rsc advances**, [S.L.], v. 7, n. 33, p. 20430–20439, abr. 2017.

SHI, J. *et al.* A chemical process for preparing cellulosic fibers hierarchically from kenaf bast fibers. **Bioresources**, [S.L.], v. 6, n. 1, p. 879-890, fev. 2011.

SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; RUBIRA, E. C. M. A. F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química nova**, Paraná, v. 32, n. 3, p. 661-671, abr. 2009.

SILVÉRIO, H. A. *et al.* Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from corncob for application as reinforcing agent in nanocomposites. **Industrial crops and products**, [S.L.], v. 44, p. 427–436, jan. 2013.

SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Cellulose Whiskers versus Microfibrils: Influence of the Nature of the Nanoparticle and its Surface Functionalization on the Thermal and Mechanical Properties of Nanocomposites. **Biomacromolecules**, França, v. 10, n. 2, dez. 2008.

SOLOMONS, T. W. GRAHAM; FRYHLE, CRAIG B. **Química orgânica**. 7ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. 468 p.

SONIA, A. *et al.* Celluloses microfibrils (cmf) reinforced poly (ethylene-co-vinyl acetate) (eva) composites: dynamic mechanical, gamma and thermal ageing studies. **Chemical engineering journal**, [S.L.], v. 228, p. 1214–1222, mai. 2013.

SPAGNOL, C. *et al.* Superabsorbent hydrogel composite made of cellulose nanofibrils and chitosan-graft-poly(acrylic acid). **Carbohydrate polymers**, [S.L.], v. 87, p. 2038–2045, out. 2011.

SUN, B. *et al.* Further characterization of cellulose nanocrystal (cnc) preparation from sulfuric acid hydrolysis of cotton fibers. **Cellulose**, [S.L.], v. 23, n. 1, p. 439–450, fev. 2016.

SUVOROVA, Yu. V. *et al.* Investigations of physical and mechanical properties of polymeric nanocomposites (review). **Inorganic Materials**, [s.l.], v. 49, n. 15, p.1357-1368, 27 nov. 2013.

TAIPINA, M. O. Nanocristais de celulose: obtenção, caracterização e modificação de superfície, 2012, 89f. Dissertação (Mestrado em Química na área de Físico Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

TANG, J. *et al.* Functionalization of cellulose nanocrystals for advanced applications. **Journal of colloid and interface science**, [S.L.], v. 494, p. 397– 409, fev. 2017.

TAPIA, C. *et al.* Aplicación de las fibras naturales en el desarrollo de materiales compuestos y como biomasa. **Revista tecnológica espol**, [S.L.], v. 19, n. 1, p. 113-120, out. 2006.

TEIXEIRA, E. M. *et al.* Nanofibras de algodão obtidas sob diferentes condições de hidrólise ácida. **Polímeros**, [S.L.], v. 20, n. 4, p. 264-268, abr. 2010.

THAMBIRAJ, S.; SHANKARAN, D. R. Preparation and physicochemical characterization of cellulose nanocrystals from industrial waste cotton. **Applied surface science**, [S.L.], v. 412, p. 405–416, ago. 2017.

THYGESEN, A. *et al.* On the determination of crystallinity and cellulose content in plant fibres. **Cellulose**, [S.L.], v. 12, p. 563–576, dez. 2005.

VÄISÄNEN, T.; DAS, O.; TOMPPONEN, L. A review on new bio-based constituents for natural fiber-polymer composites. **Journal of cleaner production**, [S.L.], v. 149, p. 582-596, fev. 2017.

VILELA, G. QUÍMICA SEM SEGREDO. **Isomeria óptica**. Disponível em: <<http://quimicasemsegredos.com/isomeria-optica/>>. Acesso em: 01 dez. 2017.

WADA, M. *et al.* Cellulose III crystal structure and hydrogen bonding by synchrotron x-ray and neutron fiber diffraction. **Macromolecules**, [S.L.], v. 37, n. 23, set. 2004.

WANG, W. *et al.* Processing and thermal behaviors of poly (butylene succinate) blends with highly-filled starch and glycerol. **Journal of polymers and the environment**, [S.L.], v. 21, n. 1, p. 46-53, março. 2013.

WOOD, A. T. *et al.* Wet-laid soy fiber reinforced hydrogel scaffold: fabrication, mechano-morphological and cell studies. **Materials science and engineering c**, [S.L.], v. 63, p. 308–316, mar. 2016.

WU, Y. *et al.* Biodegradation of poly(butylene succinate) film by compost microorganisms and water soluble product impact on mung beans germination. **Polymer degradation and stability**, [S.L.], v. 126, p. 22-30, abr. 2016.

XIE, L. *et al.* From nanofibrillar to nanolaminar poly(butylene succinate): paving the way to robust barrier and mechanical properties for fullbiodegradable poly(lactic acid) films. **Acs applied materials & interfaces**, [S.L.], v. 7, n.11, p. 8023–8032, mai. 2015.

YANG, J. *et al.* Simple approach to reinforce hydrogels with cellulose nanocrystals. **Nanoscale**, [S.L.], v. 6, n. 11, p. 5934–5943, abr. 2014.

ZAINI, L. H. *et al.* Isolation and characterization of cellulose whiskers from kenaf (*hibiscus cannabinus* L.) bast fibers. **Journal of biomaterials and nanobiotechnology**, [S.L.], v. 4, p. 37-44, jan. 2013.

ZHANG, X. *et al.* Combined effect of cellulose nanocrystals and poly(butylene succinate) on poly(lactic acid) crystallization: the role of interfacial affinity. **Carbohydrate polymers**, [S.L.], v. 179, p. 79-85, jan. 2018.

ZHANG, X.; ZHANG, Y. Poly(butylene succinate-co-butylene adipate)/cellulose nanocrystal composites modified with phthalic anhydride. **Carbohydrate polymers**, [S.L.], v. 134, p. 52–59, ago. 2015.

ZHOU, X. *et al.* Effect of the degree of substitution on the hydrophobicity of acetylated cellulose for production of liquid marbles. **Cellulose**, [S.L.], v. 23, p. 811–821, jan. 2016.