

Universidade do Vale do Paraíba  
Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento  
Programa de Pós-Graduação em Processamento de Materiais e Catálise

CRISTIANE DE QUEIROZ SILVA

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MICROESFERAS DE CELULOSE A  
PARTIR DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE NaOH/UREIA**

**São José dos Campos - SP  
2017**

CRISTIANE DE QUEIROZ SILVA

**Preparação e Caracterização de Microesferas de Celulose a partir de soluções aquosas de NaOH/Ureia**

Dissertação de mestrado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Processamento de Materiais e Catálise da Universidade do Vale do Paraíba, como complementação para a obtenção do título de Mestre em Processamento de Materiais e Catálise.

Orientador: Prof<sup>o</sup>. Dr. Anderson de Oliveira Lobo  
Co-orientador: Prof<sup>o</sup>. Dr. Rodrigo Sávio Pessoa

**São José dos Campos - SP  
2017**

TERMO DE AUTORIZAÇÃO DE DIVULGAÇÃO DA OBRA

Ficha catalográfica

Silva, Cristiane de Queiroz

Preparação e Caracterização de Microesferas de Celulose a partir de soluções aquosas de NaOH e Ureia / Cristiane de Queiroz Silva; orientador, Anderson de Oliveira Lobo; co-orientador Rodrigo Sávio Pessoa. - São José dos Campos, SP, 2017.

1 CD-ROM, 38 p.

Dissertação (Mestrado Profissional) - Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos. Programa de Pós-Graduação em Processamento de Materiais e Catálise.

Inclui referências

1. Processamento de Materiais e Catálise. 2. Celulose. 3. Materiais. I. Lobo, Anderson de Oliveira, orient. II. Pessoa, Rodrigo Sávio, co-orient. III. Universidade do Vale do Paraíba. Programa de Pós-Graduação em Processamento de Materiais e Catálise. IV. Título.

Eu, Cristiane de Queiroz Silva, autor(a) da obra acima referenciada:

Autorizo a divulgação total ou parcial da obra impressa, digital ou fixada em outro tipo de mídia, bem como, a sua reprodução total ou parcial, devendo o usuário da reprodução atribuir os créditos ao autor da obra, citando a fonte.

Declaro, para todos os fins e efeitos de direito, que o Trabalho foi elaborado respeitando os princípios da moral e da ética e não violou qualquer direito de propriedade intelectual sob pena de responder civil, criminal, ética e profissionalmente por meus atos.

São José dos Campos, 16 de Agosto de 2017.



Autor(a) da Obra

Data da defesa: 29 / 06 / 17

CRISTIANE DE QUEIROZ SILVA

**“PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ESFERAS DE CELULOSE A  
PARTIR DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE NaOH/UREIA”.**

Dissertação aprovada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre. do Programa de Pós-Graduação em Processamento de Materiais e Catálise, do Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento da Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, pela seguinte banca examinadora:

PROF.<sup>ª</sup> DR.<sup>ª</sup> ERIKA PETERSON GONÇALVES

PROF. DR. ANDERSON DE OLIVEIRA LOBO

PROF.<sup>ª</sup> DR.<sup>ª</sup> ANDREZA RIBEIRO SIMIONI

PROF.<sup>ª</sup> DR.<sup>ª</sup> ANA PAULA FONSECA ALBERS - UNIFESP

Prof. Dr. Leandro José Raniero

Diretor do IP&D – Univap

São José dos Campos, 29 de Junho de 2017.

*Dedico meu trabalho de mestrado a Deus, por jamais  
me abandonar, mesmo nos momentos mais difíceis.*

## AGRADECIMENTO

Agradeço em primeiro lugar a Deus, por estar sempre comigo, e acreditando. Pela sabedoria para poder aprender novas coisas, seja para minha vida profissional ou pessoal.

Aos meus pais, mesmo separados, juntos me ajudam a buscar o equilíbrio das coisas, principalmente por este momento tão delicado.

A Izabel Souza, por ser especial em minha vida e por me ajudar sempre me encorajando a ser uma pessoa melhor, para que ela não se esqueça registro aqui.

Agradeço a Greice, por me ajudar a compreender coisas grandiosas sobre um mundo chamado, eu.

Ao Prof<sup>o</sup> Dr. Anderson de Oliveira Lobo, pelos ensinamentos importantes para conclusão do trabalho.

Ao Prof<sup>o</sup> Dr. Rodrigo Sávio Pessoa, por me receber cordialmente para o ingresso no programa de mestrado.

A Prof<sup>a</sup> Dra. Erika Peterson Gonçalves, meu muito obrigada por me ajudar a resolver as questões burocráticas do meu mestrado e acompanhamento para conclusão.

Aos amigos e companheiros de laboratório que fiz durante a minha jornada, Rittely, Miller, Patrícia, Priscila e Maíra. Obrigada pelo auxílio, na ajuda das análises, nas conversas e pelo apoio acima de tudo.

Aos novos amigos que conheci no estudo da disciplina de mecânica de fratura, Granato, Irael, Julia, Paulo, Evelise, Kátia, pela troca de conhecimento, convivência e ajuda nos exercícios.

A Miriam, Nanci e Diva da secretaria IP&D e Tudo Aqui da Univap, por estreitar o recebimento dos documentos.

A Rubia da biblioteca-Univap, por se dedicar em me ajudar por um período para revisão do meu trabalho, com as formatações necessárias.

## **PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MICROESFERAS DE CELULOSE A PARTIR DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE NaOH/UREIA**

### **RESUMO**

Esta dissertação trata da preparação e caracterização de microesferas de celulose, por meio de soluções aquosas de NaOH/Uréia, com o objetivo de produzir microesferas de celulose. De acordo com a literatura existe a possibilidade de reaproveitamento da celulose em outros processos produtivos, resolvendo assim assuntos relacionados aos ambientais. Este trabalho apresenta, como ponto de partida, o uso do processamento de um material industrial chamado celulose de fibra longa, e outro material celulose padrão. A partir disso, foi realizado um pré-tratamento após o processamento desta fibra industrial, e para isso foi utilizado a técnica de coagulação de soluções de celulose em meio ácido, promovendo amostras de microesferas de celulose, além de estudar em diferentes concentrações de ácido nítrico a 75 °C. A caracterização foi verificada por microscopia eletrônica de varredura, área, volume, índice de circularidade das microesferas de celulose e espectroscopia por difração de raios x, no qual mostrou-se que não houve diferença entre as amostras, mas foi possível analisar o rendimento no tempo da preparação entre elas. A possibilidade para abertura deste estudo traz abrangência em resolver questões ambientais, reaproveitamento de materiais para criação de um subprodutos industriais.

**Palavras-chave:** Celulose fibra longa, Microesferas, Processamento de materiais.

# **PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF CELLULOSE MICROSPHERES FROM AQUEOUS NaOH / UREA SOLUTIONS**

## **ABSTRACT**

This dissertation deals with the preparation and characterization of cellulose microspheres, using aqueous solutions of NaOH / Urea, in order to produce cellulose microspheres. According to one literature there is a possibility of reuse of cellulose in other productive processes, solving related problems. This work presents, as a starting point, the use of the processing of an industrial material called long fiber cellulose (CFL), and other standard cellulose material (CP). From this, a pretreatment was performed after the industrial fiber processing, and for this purpose the coagulation technique of acid cellulose solutions was used, promoting samples of cellulose microspheres, besides studying in different concentrations of nitric acid At 75 ° C. A characterization verified by MEV, area, volume, circularity index of cellulose microspheres and X-ray diffraction, without classification, showed that there was no difference between samples, but it was possible to analyze the yield without updating time between them . One possibility for the opening of the study brings scope to solve environmental issues, reuse of materials for the creation of industrial byproducts.

**Keywords:** long fiber cellulose, microspheres, materials processing.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<i>Figura 1: Projeção da produção, consumo e exportação de celulose no Brasil até 2022. ....</i>	<i>18</i>
<i>Figura 2: Fases do processo. ....</i>	<i>20</i>
<i>Figura 3: Equipamento responsável pela formação de pads. ....</i>	<i>21</i>
<i>Figura 4: Pad/polpas de celulose, retirada do equipamento. ....</i>	<i>21</i>
<i>Figura 5: Pré-tratamento da celulose de fibra longa. a.) 1 hora; b.) 2 horas. ....</i>	<i>22</i>
<i>Figura 6: Esquema geral de dissolução e coagulação. ....</i>	<i>23</i>
<i>Figura 7: a.) seringa utilizada para formação de microesferas 10mL; b.) espessura do bico da seringa 2 mm. ....</i>	<i>24</i>
<i>Figura 8: Metalizadora (Modelo: EMITECH 5550X). ....</i>	<i>25</i>
<i>Figura 9: Representação do passo-a-passo para determinação da área, volume e índice de circularidade das microesferas. ....</i>	<i>26</i>
<i>Figura 10: Micrografias de celulose padrão, 1 hora e 2 horas. Aumento de 500 vezes. a.) 2M; b.) 4M; c.) 6M. ....</i>	<i>31</i>
<i>Figura 11: Micrografias de celulose padrão, 1 hora e 2 horas. Aumento de 2000 vezes. a.) 2M; b.) 4M; c.) 6M. ....</i>	<i>31</i>
<i>Figura 12: Difrátogramas de raios-x da celulose padrão, e celulose fibra longa em 1 hora e 2 horas. ....</i>	<i>32</i>

## LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1: Diferentes condições de pré-tratamento (etanol-ácido, 75 °C) e dissolução em NaOH(aq.)/Ureia e avaliação de formação de microesferas em HNO<sub>3</sub>. .....</i>	<i>28</i>
<i>Tabela 2: Análise de Área, Volume e Índice de Circularidade.....</i>	<i>29</i>

## **SIGLAS**

**CFL** - Celulose de fibra longa

**CP** - Celulose padrão

**MEV**– Microscopia eletrônica de varredura

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>15</b>
2.1	CELULOSE .....	15
2.2	OBJETIVOS .....	19
2.2.1	<i>OBJETIVO GERAL</i> .....	19
2.2.2	<i>OBJETIVOS ESPECÍFICOS</i> .....	19
2.3	JUSTIFICATIVA.....	19
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	<b>20</b>
3.1	MATERIAIS E MÉTODOS .....	20
3.1.1	<i>Fase 1: OBTENÇÃO DO MATERIAL</i> .....	20
3.1.2	<i>Fase 2: PROCESSAMENTO</i> .....	22
3.1.3	<i>Fase 3: PREPARAÇÃO DAS MICROESFERAS</i> .....	23
3.2	CARACTERIZAÇÃO DAS MICROESFERAS .....	24
3.6.1	<i>MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)</i> .....	24
3.6.2	<i>DETERMINAÇÃO DA ÁREA, VOLUME E ÍNDICE DE CIRCULARIDADE DAS MICROESFERAS DE CELULOSE</i> .....	25
3.6.3	<i>DIFRATOMETRIA DE RAIOS X</i> .....	26
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>27</b>
4.1	APLICAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS .....	27
4.2	ESTUDO DA DISSOLUÇÃO DA CELULOSE DE FIBRA LONGA NO SISTEMA AQUOSO NaOH/UREIA.....	27
4.3	DETERMINAÇÃO DA ÁREA, ÍNDICE DE CIRCULARIDADE E VOLUME DAS MICROESFERAS .....	29
4.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA .....	30
4.5	DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X .....	33
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>35</b>
5.1	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES .....	35
5.2	TRABALHOS FUTUROS .....	36
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>37</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A presente pesquisa tem como finalidade realizar o reaproveitamento da celulose de fibra longa matéria-prima (semi-acabada), utilizada durante a fabricação de produto, bem como prepará-la em meio ácido e caracterizar esse material, por meio de soluções aquosas de NaOH/Ureia.

Entendendo a preparação deste material no processo industrial é o que origina o reaproveitamento desta celulose, ao qual é enviada em formato de papel e depositada em rolos direto do fornecedor para a fábrica, nesta etapa o material é chamado de polpa, ou (*pad*). O material é posicionado no início da máquina para iniciar a moagem da polpa e retirada ao final da máquina que posteriormente é transportada para a fabricação do produto.

Toda nova demanda de projetos, durante os ajustes de parâmetros, formato e peso, esta polpa é descartada, pois ao se transformar em fibra de celulose, além das perdas de ajuste citadas, qualquer manuseio altera a espessura desta polpa e ocorre a quebra do material, impossibilitando o uso.

Assim, o objetivo desta pesquisa é produzir, a partir de soluções aquosas de NaOH e Ureia, a formação de microesferas de celulose para o reaproveitamento da celulose de fibra longa para o processo industrial, garantindo a reserva de recursos para a empresa e não impactar a economia.

Para realização do estudo foi necessária a pesquisa bibliográfica, por meio de artigos e periódicos. Sendo de grande importância para a construção do estudo autores como: Zhang et al. (2012), Zhou e Zhang (2000), Rodrigues (2014), Ruan et al. (2001) entre outros. Essas leituras deram suporte para entender os conceitos e implicações do tema abordado.

Além disso, foi realizada análise no laboratório, utilizando equipamentos adequados e soluções para que se obtivesse êxito no estudo.

O estudo está estruturado em 5 seções: a introdução, que descreve o trabalho de modo geral o que o trabalho apresenta e as considerações finais.

Na segunda seção tem-se o referencial teórico, no qual vai ser abordado e conceituado ponto de importância para o entendimento da pesquisa. Em seguida tem a justificativa, esboçado os motivos que levou a realizar a pesquisa, na sequência, encontram-se os objetivos

e a metodologia, apresentando os passos que foram seguidos para realização desta pesquisa. Na sexta seção apresentam-se os resultados que foram obtidos nos experimentos e observações, logo após têm-se a discussão e a conclusão do estudo.

Desta forma, são inúmeras aplicações apresentadas por meio da área de processamento de materiais existindo uma enorme oportunidade para a aplicação da celulose. E este trabalho tem por finalidade contribuir com a construção de um subproduto extraído do processo fabril, promovendo microesferas de celulose.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo é composto pelas seguintes seções: revisão bibliográfica, objetivos, justificativa e pontos-chaves para realização deste trabalho.

### 2.1 CELULOSE

O primeiro estudo referente ao uso de soluções aquosas de NaOH/Ureia para a dissolução de celulose (ZHANG, D. et al., 2012) deu início na década de 2000 (ZHOU; ZHANG, 2000; ZHANG; RUAN; ZHOU, 2001). A partir deste período, tem crescido o número de investigações neste tópico, permitindo o desenvolvimento de potenciais subprodutos e aplicações, como as microesferas de celulose (RODRIGUES, 2014).

As microesferas de celulose (denominadas *beads*, em inglês) são partículas esféricas porosas que apresentam aplicação em variados campos. Uma ótima alternativa no cenário atual para utilizar a celulose como matéria-prima processada e reaproveitá-la na construção de um subproduto, a partir de soluções aquosas. As microesferas podem ser preparadas a partir de soluções em escala de laboratório com uma seringa (TRYGG et al., 2012; 2014).

De acordo com O'Neill Jr e Reichardt (1951), as microesferas de celulose têm sido descritas em patentes, e por meio de primeiros produtos comerciais aparecendo a partir da década de 1970 (PEŠKA et al., 1976). O princípio geral envolvido na preparação destas microesferas, usualmente, pertence à dissolução de um derivado de celulose (como ésteres e éteres de celulose), seguido da regeneração da celulose em um banho de coagulação (BAI; LI, 2006).

Na mesma linha de raciocínio sobre microesferas de celulose (RODRIGUES, 2014), utilizou em sua pesquisa a fibra lignocelulósica de sisal, no qual em seu componente principal a celulose, deu como material de partida a preparação de materiais diversificados como: filmes (ésteres de celulose puros), biocompósitos (ésteres de celulose/celulose sisal) e microesferas de celulose com a fibra lignocelulósica de sisal, na qual ambas foram aplicadas para produção de nano fibras e fibras ultrafinas, por meio da técnica de eletrofiação.

Antigamente, a indústria de celulose e papel era muito criticada em virtude da falta de regulamentação apropriada para os seus processos de fabricação, pois geravam rejeitos que

eram despejados no ar, na água e no solo. Atualmente, tais problemas ambientais foram praticamente sanados, em virtude dos avanços tecnológicos. (SANTOS, 2014).

O material a ser estudado é extraído da natureza e para seu desenvolvimento necessita de uma grande quantidade de água. O eucalipto por sua vez traz a celulose, que oferece uma gama de oportunidades para desenvolvimento de novas aplicações industriais. A polpa de celulose é um material que pode ser aplicado para fabricação de uma variedade de papéis, de acordo com o tamanho de suas fibras: fibra longa, originárias de espécies coníferas como o pinus, e fibra curta, derivada principalmente do eucalipto (SEBEN, 2011).

A celulose, é considerada o polímero mais abundante no mundo, vem servindo à humanidade a milhares de anos, como um material indispensável e com uma ampla de empregabilidade. Este polissacarídeo, que é um dos principais constituintes da parede celular da maioria das plantas, foi descoberto em 1838 pelo químico francês Anselme Payen, o qual foi responsável por isolar a celulose e determinar sua fórmula química. Em seguida, a celulose foi usada para produzir o primeiro polímero termoplástico, a celulóide, pela “Hyatt Manufacturing Company”, em 1870. Por outro lado, o raíom vem sido produzido a partir de celulose regenerada que começou em meados de 1890 (ZUGENMAIER, 2008).

Em 28 de dezembro de 2015, o presidente Barack Obama assinou o projeto de lei (*H.R. 1321*) que proíbe a fabricação e comercialização, no território americano, de cosméticos com enxágue que contenham microesferas de plástico. A nova lei (*Microbead-Free Waters Act of 2015*) proíbe "a fabricação e a venda, nos estados da federação, de cosméticos que devam ser enxaguados após o uso, e nos quais tenham sido voluntariamente inseridas microesferas de plástico" a partir de 1º de julho de 2017 (UNITED STATES OF AMERICA, 2015), enquanto que a proibição da venda passa a vigorar em 1º de julho de 2018. No entanto, no caso de cosméticos considerados pelo governo americano como medicamentos sem receita (protetores solares, por exemplo), a proibição relativa à fabricação só entrará em vigor em 1º de julho de 2018 e a proibição de comercialização, em 1º de julho de 2019.

Dados do BNDES (HORA; VIDAL, 2014) apresentam o avanço da tecnologia para o setor de celulose em duas vertentes: (i) relativo ao segmento florestal e (ii) relativo ao industrial. Nas florestas, o principal objetivo é aumentar sua produtividade, para o plantio destinado a abastecer as fábricas. No segmento industrial, o compromisso para o futuro reside na aplicação do conceito de biorrefinaria nas fábricas de celulose, promovendo a produção de celulose em si, acrescido de bioenergia e bioprodutos. A principal vantagem é a ampliação de produtos que as empresas atuam, bem como em melhor aproveitar a biomassa florestal

disponível. Neste sentido, apesar das plantas produtivas serem voltadas para a fabricação de um único produto, a celulose, proporciona uma nova tendência no setor, que é a utilização de subprodutos e resíduos obtidos ao longo do processo produtivo, passando a tratar a planta como uma biorrefinaria voltada para a produção de bioprodutos e energia.

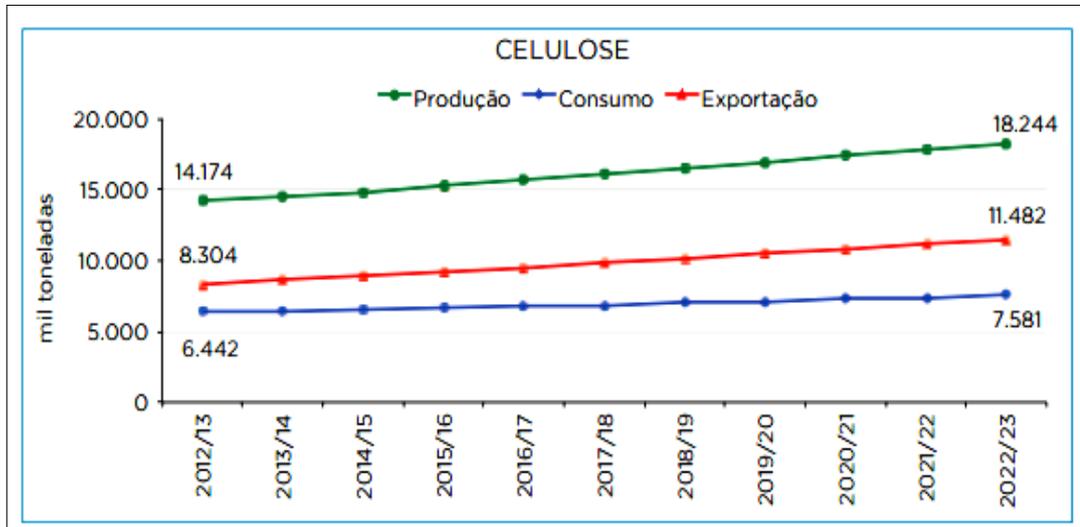
A empresa Suzano (CAPO, 2015), afirma que será feito um investimento de R\$ 70 milhões para a instalação da primeira Planta Piloto de extração de lignina da América do Sul. Com capacidade de produção de 20 mil toneladas por ano, este marco posiciona a empresa em uma nova fronteira tecnológica da indústria, reforçando a sua estratégia de negócios adjacentes. A lignina está presente em aproximadamente de 25% a 30% da madeira do eucalipto, conferindo rigidez à árvore. Ela é um subproduto do processo de fabricação de celulose (obtido a partir do licor negro resultante do processo de cozimento da madeira) e atualmente é utilizado pela indústria para a geração de energia. A expectativa é que a planta entre em operação no primeiro semestre de 2018. A capacidade instalada de produção da empresa, considerando potenciais novas linhas em outras unidades industriais, pode chegar a 185 mil toneladas por ano.

Dados da Fibria em 2016, apresenta 90% do Brasil é um país predominantemente tropical. Como resultado, na maioria de suas regiões, o solo e o clima são bastante favoráveis ao crescimento florestal. No Brasil, as árvores de eucalipto têm ciclos de crescimento curtos, de aproximadamente 7 anos, comparados com ciclos de 12 a 15 anos para as árvores de eucalipto plantadas em Portugal e Espanha, e 20 a 70 anos para outras espécies de árvores de fibra longa em outras regiões. De fato, a produção de madeira no Brasil exige um curto período para sua extração, além de uma menor área de cultivo em comparação com a América do Norte e Europa, resultando em maiores rendimentos. As vantagens naturais do Brasil para o florestamento fazem com que ele seja um dos produtores de celulose com menor preço no mundo, conseqüentemente tornando-o nos últimos 20 anos um importante exportador de celulose. Assim, os produtores brasileiros de celulose são capazes de suportar períodos de baixa demanda de celulose mais facilmente do que outros produtores. O Brasil desenvolveu uma indústria de papel diversificada, com tecnologia moderna e um potencial para crescimento tanto no mercado interno quanto no mercado de exportação (FIBRIA, 2016).

Os produtos florestais representam a quarta posição na classificação do valor das exportações do agronegócio nacional. Em 2012, o valor das exportações de Produtos Florestais foi de US\$ 9,067 bilhões, sendo que a celulose e papel representaram 73,4% do valor exportado (Mapa/Agrostat, 2013). A **(Figura 1)**, mostra o crescente crescimento da celulose

em (mil) toneladas nos próximos anos, a projeção indica ser possível que a produção consiga atender ao crescimento do consumo interno e das exportações do setor.

Figura 1: Projeção da produção, consumo e exportação de celulose no Brasil até 2022.



**Fonte:** Adaptado de Elaboração da AGE/MAPA e SGE/Embrapa com dados da BRACELPA.

Em 2012 a empresa Fibria, apresentou em seu relatório de sustentabilidade seis metas diretamente ligadas a celulose: (i) reduzir em um terço a quantidade de terras necessárias para a produção de celulose; (ii) duplicar a absorção de carbono; (iii) promover a restauração ambiental de 40 mil hectares de áreas próprias entre 2012 e 2025; (iv) reduzir em 91% a quantidade de resíduos sólidos industriais destinados a aterros; (v) atingir 80% de aprovação nas comunidades vizinhas; (vi) trabalhar para que 70% das comunidades apoiadas com projetos de geração de renda consigam se manter de forma autossustentável.

A área de processamento de materiais, oferece algumas condições aplicadas ao estudo da celulose, proporcionando a preparação e caracterização para construção de um subproduto. Como visto por (TRYGG et al., 2012), é comprovado o estudo da dissolução da celulose por meio de NaOH e Ureia através da utilização de ácido nítrico.

No presente trabalho, a celulose de fibra longa foi usada como matéria-prima na preparação de microesferas, preparadas em solução coagulante, e posterior caracterização de suas propriedades, visando gerar possibilidade de aplicação deste material.

## **2.2 OBJETIVOS**

### *2.2.1 OBJETIVO GERAL*

Produzir, a partir de soluções aquosas de NaOH e Ureia, a formação de microesferas de celulose para o reaproveitamento da celulose de fibra longa para o processo industrial, garantindo a reserva de recursos para a empresa e não impactar a economia.

### *2.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS*

- ✓ Preparar pré-tratamento da celulose de fibra longa em diferentes condições de tempo, utilizando a celulose processada dentro de um laboratório de desenvolvimento de novos produtos.
- ✓ Preparar microesferas de celulose, por meio de soluções aquosas de NaOH e Ureia;
- ✓ Caracterizar as microesferas de celulose.

## **2.3 JUSTIFICATIVA**

Observou-se que durante o processo de fabricação de um produto, a celulose de fibra longa (semi-acabada), uma vez processada não é possível utilizar em outro processo, devido a isso foi notada a importância de reaproveitamento deste material.

O que se propõe é criar um subproduto desta celulose, por meio da produção de microesferas de celulose, a partir de soluções aquosas de NaOH e Ureia. Com esta aplicação ficará evidente uma oportunidade de investimento para esta área e de promover responsabilidade ambiental para a sociedade, uma vez que este material será aproveitado em outro processo.

Este estudo foi realizado no Laboratório de Nanotecnologia Biomédica, localizado no IP&D - Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento da UNIVAP - Universidade do Vale do Paraíba, Campus Urbanova, localizado no Município de São José dos Campos/SP.

### 3 METODOLOGIA

Nesta seção serão descritos os materiais, métodos, procedimentos e particularidades para a formação de microesferas de celulose.

#### 3.1 MATERIAIS E MÉTODOS

As etapas que seguem referem-se à ordem de preparação e caracterização da fibra longa de celulose, para obtenção de microesferas de celulose, que deram suporte a realização deste estudo. Este capítulo reporta um estudo que visou à busca de condições de pré-tratamento da polpa celulósica de fibra longa (CFL) que propiciasse a sua adequada dissolução em sistema aquoso constituído por NaOH/Ureia.

Assim, após a dissolução, pôde-se estudar a obtenção de microesferas de celulose de fibra longa via coagulação em meio ácido. Em função disso, foi dada sequência as fases constituídas abaixo (**Figura 2**):

Figura 2: Fases do processo.

<i>Fase 1</i>	<b>Obtenção do Material</b> (celulose fibra longa)
<i>Fase 2</i>	<b>Processamento</b> a) Pré-Tratamento da celulose; b) Sistema aquoso de NaOH e Ureia; c) Preparação das microesferas.
<i>Fase 3</i>	<b>Caracterização das microesferas</b>

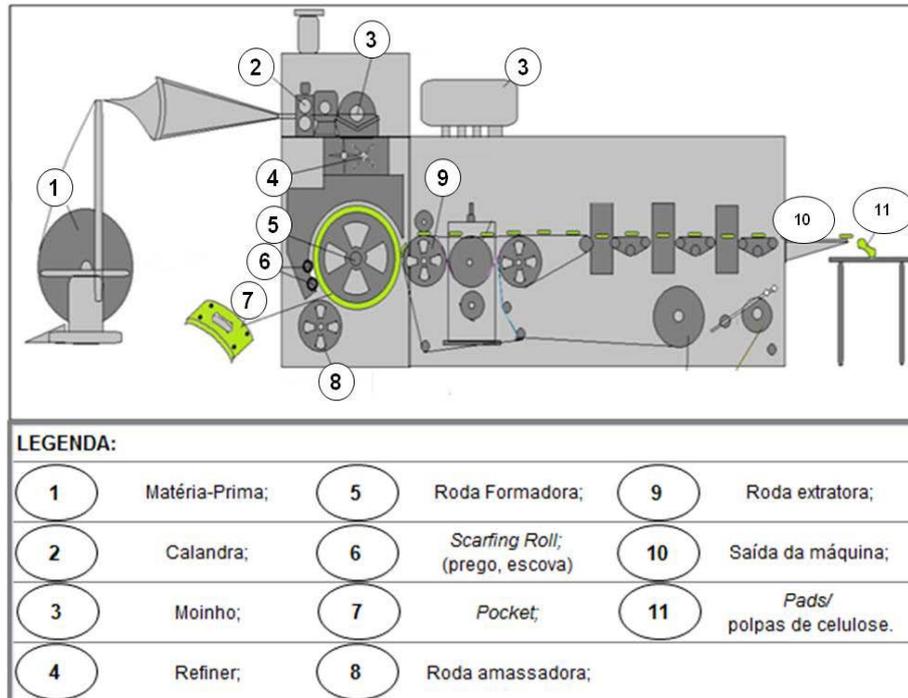
Fonte: Autora

##### 3.1.1 Fase 1: *OBTENÇÃO DO MATERIAL*

A matéria-prima analisada é oriunda de uma empresa do ramo de bens de consumo, ao qual é atualmente responsável pelo desenvolvimento mundial de novos produtos, sendo considerada uma das áreas mais importantes dentro desta empresa, por se tratar do centro de pesquisa e desenvolvimento da mesma. Buscou-se associar um método de reaproveitamento durante a fabricação de um produto. Ao mesmo tempo, foi verificado a oportunidade de se reaproveitar a celulose de fibra longa descartada por um equipamento que faz a produção

desta polpa de celulose. A matéria-prima é extraída do equipamento que faz a preparação destas fibras e responsável pela formação de *pad*, ou polpa de celulose, dividido em 11 fases, conforme mostra a (Figura 3):

Figura 3: Equipamento responsável pela formação de *pads*.



Fonte: Autora

A (Figura 4) apresenta uma foto digital de como se apresenta a celulose de fibra longa retirada do equipamento, para fabricação do produto final. Posteriormente será realizado o processamento deste material, por meio do pré-tratamento com etanol-ácido e utilização de soluções aquosas de NaOH e Ureia.

Figura 4: Pad/polpas de celulose, retirada do equipamento.



Fonte: Autora

### 3.1.2 Fase 2: PROCESSAMENTO

Para obter microesferas de celulose, foi realizado um pré-tratamento após o processamento da fibra de celulose, e para isso foi utilizada a técnica de coagulação de soluções de celulose em meio ácido.

O tratamento ácido tem sido constantemente aplicado como um tipo de pré-tratamento para gerar cadeias celulósicas menores e mais acessíveis para agentes químicos (ADEL et al., 2010).

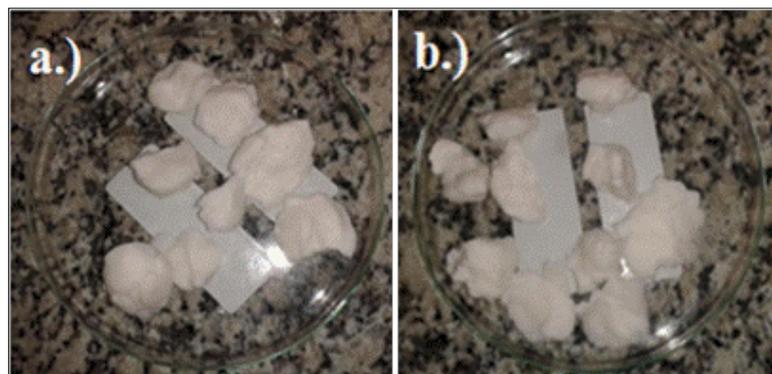
#### a) Pré-Tratamento da celulose

Inicialmente, foi utilizado reagentes para a dissolução do pré-tratamento de alta qualidade (Sigma-Aldrich<sup>®</sup>), com máxima pureza.

Celulose de fibra longa (CFL) e celulose padrão (CP) foram preparadas em sistema composto por Etanol 92,5% / ácido clorídrico 37% (4%) a 75°C, em diferentes intervalos (1-2h) (TRYGG; FARDIM, 2011), com a utilização de Becker em capela de exaustão de gases. Salienta-se que para o pré-tratamento utilizou-se a razão e adição de H<sub>2</sub>O (DI).

Após o pré-tratamento, o material foi seco em estufa de circulação a 100°C por 24h e posteriormente armazenado em temperatura ambiente, separados em placa de petri em condições de (1-2h), conforme ilustrados na (**Figura 5**):

Figura 5: Pré-tratamento da celulose de fibra longa. a.) 1 hora; b.) 2 horas.



Fonte: Autora

#### b) Sistema aquoso de NaOH e Ureia

Visando obter a melhor condição para dissolução e posterior a coagulação, foram preparadas microesferas de celulose a partir da dissolução em NaOH e Ureia, com massa de celulose seca a 5% da massa total da solução final, conforme sequência apresentada na **(Figura 6)**.

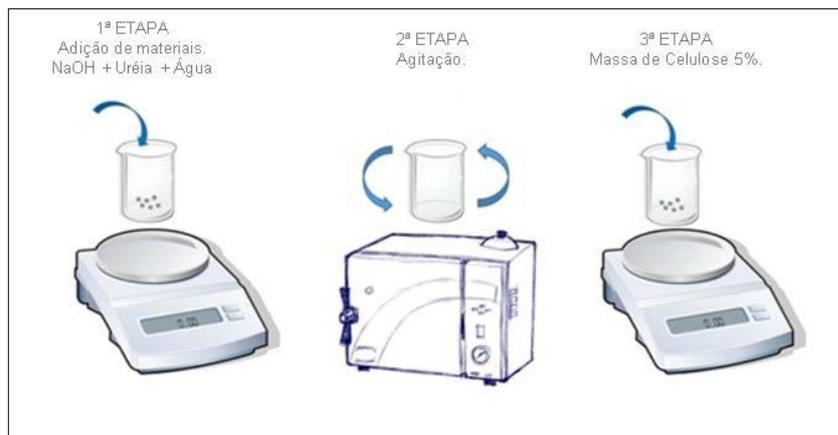
Modo de preparo do sistema aquoso de NaOH e Ureia:

1ª Etapa: Com o auxílio de uma balança e a utilização de um Becker de vidro, foram pesados os seguintes materiais: NaOH (97%) e Ureia (99,5%), com adição de H<sub>2</sub>O (DI).

2ª Etapa: Após pesar os materiais, foi dado seguimento a agitação magnética para dissolução em sistema aberto.

3ª Etapa: Foi acrescentado nesta dissolução 5% de celulose seca.

Figura 6: Esquema geral de dissolução e coagulação.



Fonte: Autora

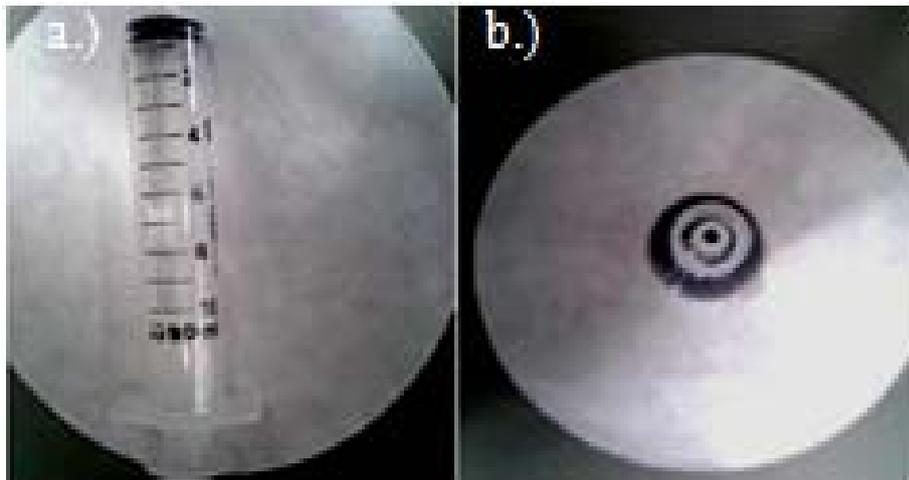
### 3.1.3 Fase 3: PREPARAÇÃO DAS MICROESFERAS

Assim sendo, a preparação das microesferas de celulose se dá a partir da dissolução em NaOH e Ureia. Microesferas de celulose foram preparadas por meio da extrusão a frio (-12 °C) (RODRIGUES, 2014) das soluções aquosas dos polímeros em NaOH/Ureia depositados diretamente na solução ácida coagulante em diferentes concentrações de ácido nítrico (2, 4 e 6M) em temperatura ambiente.

A **(Figura 7)** traz ilustrações de como ocorreram a dissolução da celulose e posterior regeneração na forma de microesferas via extrusão da solução. Conforme verificado na

(**Figura 7a**) foi utilizada a seringa para formação de microesferas. Já na (**Figura 7b**) é apresentado diâmetro do espessura da seringa em 2mm.

Figura 7: a.) seringa utilizada para formação de microesferas 10mL; b.) espessura do bico da seringa 2 mm.



Fonte: Autora

Posicionou-se a seringa de (10 mL), à 1 cm acima da superfície das soluções (**Figura 7**). A temperatura e concentração ácida do meio coagulante foram variadas separadamente, mantendo-se sempre uma variável constante. Para cada experimento, grandes volumes do meio ácido coagulante foram usados, visando minimizar a neutralização, visto que a solução apresentava forte caráter alcalino. No entanto, o efeito causado na concentração ácida do meio coagulante na coagulação das microesferas de celulose (padrão, 1 hora e 2 horas) foi estudado em diferentes concentrações de ácido nítrico (2, 4 e 6 M) a 75 °C.

As microesferas foram mantidas na solução ácida por 24 h. Após esse período, as mesmas foram lavadas com água corrente e posteriormente água destilada até que atingisse o pH neutro da água de lavagem. Após esta etapa as amostras ficaram armazenadas até posterior caracterização por intervalo de tempo de 1 semana.

## 3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MICROESFERAS

### 3.6.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As morfologias das superfícies das microesferas de celulose de fibra longa e celulose padrão foram analisadas por MEV - Zeiss EVO MA10. As amostras foram recobertas em ouro (Au) por um equipamento EMITECH 5550X. Utilizaram-se como parâmetros: Tensão de 20.00 kV e ampliações de 500 vezes à 2000x.

Para essa fase, foram feitas análises morfológicas das amostras através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV - Zeiss EVO MA10) e foram metalizadas em ouro (Au), no aparelho metalizadora (Modelo: EMITECH 5550X) conforme ilustrado na (**Figura 8**), no Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento da Universidade do Vale do Paraíba. Utilizaram-se como parâmetros: Tensão de 20.00 kV e ampliações de 500 vezes à 2000.

Figura 8: Metalizadora (Modelo: EMITECH 5550X).



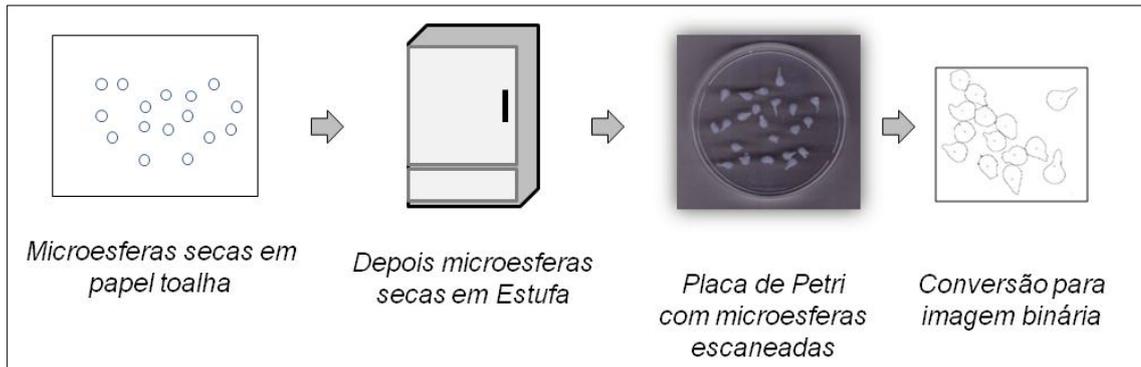
Fonte: Autora

### *3.6.2 DETERMINAÇÃO DA ÁREA, VOLUME E ÍNDICE DE CIRCULARIDADE DAS MICROESFERAS DE CELULOSE*

A área, volume e índice de circularidade das microesferas de celulose foram avaliados seguindo método reportando por (TRYGG et al., 2012). A partir deste método, para cada amostra foram obtidas imagens para uma população média de 20 microesferas secas apenas em papel e em seguida secas em estufa de circulação a 100°C por 4 h. As imagens, obtidas com auxílio de um escâner e convertidas para imagens binárias e a forma ajustada para elipses.

Assim, puderam-se calcular os valores de áreas e índices de circularidade, e assumindo completa esfericidade das microesferas, calcularam-se os volumes a partir do comprimento do menor eixo da elipse, conforme apresentado na (**Figura 9**).

Figura 9: Representação do passo-a-passo para determinação da área, volume e índice de circularidade das microesferas.



**Fonte:** Autora

### 3.6.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Neste trabalho as amostras foram caracterizadas por difração de raios-x, executada no laboratório de DRX do departamento de materiais do IP&D/Univap, em um equipamento XRD-6000 Shimadzu com tubo de Cu ( $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$ ).

A tensão utilizada foi de 40 kV e a corrente de 30 mA, com varredura de  $10^\circ$  a  $80^\circ$  para  $2\theta$ , com velocidade de 4 graus/min e passo de 0,02. A identificação das fases de cada matéria-prima foi obtida por comparação entre os picos gerados no difratograma com as cartas padrões do software X'Pert HighScore Plus da PANalytical.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados e as discussões após a aplicação da metodologia.

### 4.1 APLICAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

Desta forma, o objetivo dos experimentos e análises apresentadas nesse capítulo é promover a busca de uma condição adequada para dissolução (dissolução completa da celulose) nas diversas condições de pré-tratamento da celulose padrão (CP) e celulose fibra longa (CFL).

### 4.2 ESTUDO DA DISSOLUÇÃO DA CELULOSE DE FIBRA LONGA NO SISTEMA AQUOSO NaOH/UREIA

O pré-tratamento ácido foi realizado em etanol 92,5% / HCl 37,5% (5%), a 75°C, em diferentes tempos (1 e 2h) e a dissolução de celulose foram testadas no sistema aquoso 7%NaOH/12%Ureia.

Por meio de uma análise visual em que a dissolução foi atingida, testou-se a formação de microesferas por meio da extrusão das soluções em ácido nítrico 2M, 4M e 6M onde, estão sumarizadas na (**Tabela 1**):

- ✓ Celulose padrão (CP) amostras: 1º, 2º e 3;
- ✓ Celulose de fibra longa (CFL) amostras: 4, 5 e 6; (tempo de 1 hora);
- ✓ Celulose de fibra longa (CFL) amostras: 7, 8 e 9. (tempo de 2 horas);

Tabela 1: Diferentes condições de pré-tratamento (etanol-ácido, 75 °C) e dissolução em NaOH(aq.)/Ureia e avaliação de formação de microesferas em HNO<sub>3</sub>.

	<b>Amostra (s)</b>	<b>Molaridade</b>	<b>Microesferas (HNO<sub>3</sub>)</b>
1°	CP	2M	Sim
2°	CP	4M	Sim
3°	CP	6M	Sim
4°	P1H-CFL	2M	Sim
5°	P1H-CFL	4M	Sim
6°	P1H-CFL	6M	Sim
7°	P2H-CFL	2M	Parcial
8°	P2H-CFL	4M	Parcial
9°	P2H-CFL	6M	Parcial

*P1H -> 1h de tratamento; P2h -> 2h de tratamento.*

**Fonte:** Autora

Na (**Tabela 1**), observa-se que as condições ótimas foram atingidas com pré-tratamento da massa celulósica por 1 h em etanol-ácido e dissolução em 7%NaOH(aq)/12%Ureia em 5% (4°, 5° e 6°). Em um estudo anterior, Trygg e Fardim (2011) apresentaram que o pré-tratamento em etanol-ácido (nas mesmas condições aqui empregadas) não altera, independentemente do tempo e temperatura, a quantidade de hemiceluloses presente na polpa, apontando que o aumento da solubilidade no sistema aquoso de NaOH/Ureia é provavelmente devido a degradação das cadeias de celulose e remoção da camada primária da parede celular.

Assim, este tratamento na polpa de celulose em etanol-ácido permite, por meio da redução do GP (redução do tamanho médio das cadeias poliméricas), a dissolução no sistema aquoso baseado em NaOH/Ureia. Sem o pré-tratamento, esse sistema não é eficiente o suficiente para quebrar a estrutura da fibra e, conseqüentemente, atingir a dissolução total (RODRIGUES, 2014).

De tal modo, no presente trabalho, o pré-tratamento 7°, 8° e 9° (**Tabela 1**) na massa celulósica de fibra longa em 2 horas foi utilizado previamente à dissolução/formação das microesferas, entretanto, visualmente a formação das microesferas foi alcançada parcialmente comparadas as amostras 4°, 5° e 6°.

### 4.3 DETERMINAÇÃO DA ÁREA, ÍNDICE DE CIRCULARIDADE E VOLUME DAS MICROESFERAS

Na (**Tabela 2**) são definidos os valores médios de área, índice de circularidade e volume, para as microesferas de celulose de padrão e celulose com pré-tratamento 1h e 2h preparadas em NaOH(aq.)/Ureia e coagulados em diferentes concentrações de HNO<sub>3</sub>, a 75°C.

Tabela 2: Análise de Área, Volume e Índice de Circularidade.

Amostras	HNO <sub>3</sub>	Área (mm <sup>2</sup> )	Volume (mm <sup>3</sup> )	Índice de Circularidade
CP (celulose padrão)	2M	15,05	38,49	0,77
	4M	16,45	40,01	0,72
	6M	18,01	43,01	0,74
CFL (celulose fibra longa) 1 hora	2M	13,04	24,79	0,64
	4M	16,72	33,96	0,63
	6M	17,43	37,39	0,64
CFL (celulose fibra longa) 2 horas	2M	13,08	24,20	0,63
	4M	19,79	35,40	0,54
	6M	17,42	37,91	0,62

**Fonte:** Autora

Analisando os dados da (**Tabela 2**), observa-se que o aumento da concentração ácida do meio coagulante, no qual levou a um aumento da área das microesferas em um primeiro momento (2 M, 4 M, de 13,04 mm<sup>2</sup> para 16,72 mm<sup>2</sup> e de 13,08 mm<sup>2</sup> para 19,79 mm<sup>2</sup> para a celulose de 1 hora e 2 horas, respectivamente), entretanto observa-se uma redução da mesma quando a concentração ácida atinge um valor superior (6 M, de 17,43 mm<sup>2</sup> para 17,42 mm<sup>2</sup> para a celulose de 1 hora e 2 horas, respectivamente).

Observando-se o volume das microesferas, observa-se aumento do volume deste ao passo que o meio coagulante se torna menos ácido, com os valores subindo de 24,79-33,96

mm<sup>3</sup> para celulose de 1 hora e 24,20-35,40 mm<sup>3</sup> para celulose de 2 horas, quando o meio passa de 2 M para 6 M.

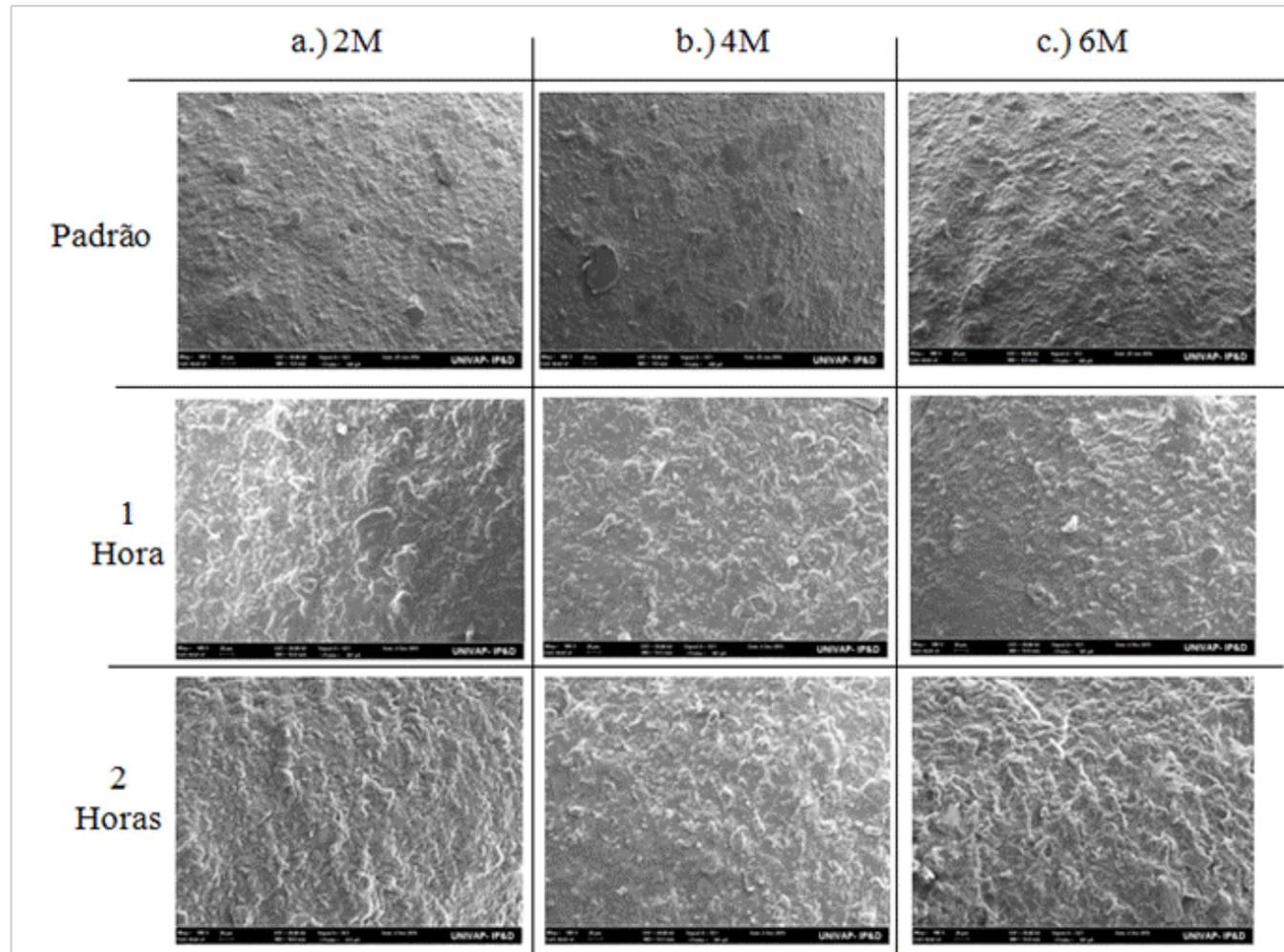
O índice de circularidade das microesferas de 1 hora e 2 horas aparentaram não possuírem dependência direta com a concentração ácida do meio. Os valores de índice de circularidade variaram em um intervalo estreito de 0,62-0,63, sendo que as microesferas assumiram suas formas imediatamente após o contato da gota com o meio ácido.

Por fim, as microesferas analisadas em comparação a amostra padrão a que é indicada ainda fica sendo a amostra de 1 hora, pelo seu processo ser realizado em menos tempo, proporciona ser mais vantajoso que as microesferas de 2 horas.

#### **4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA**

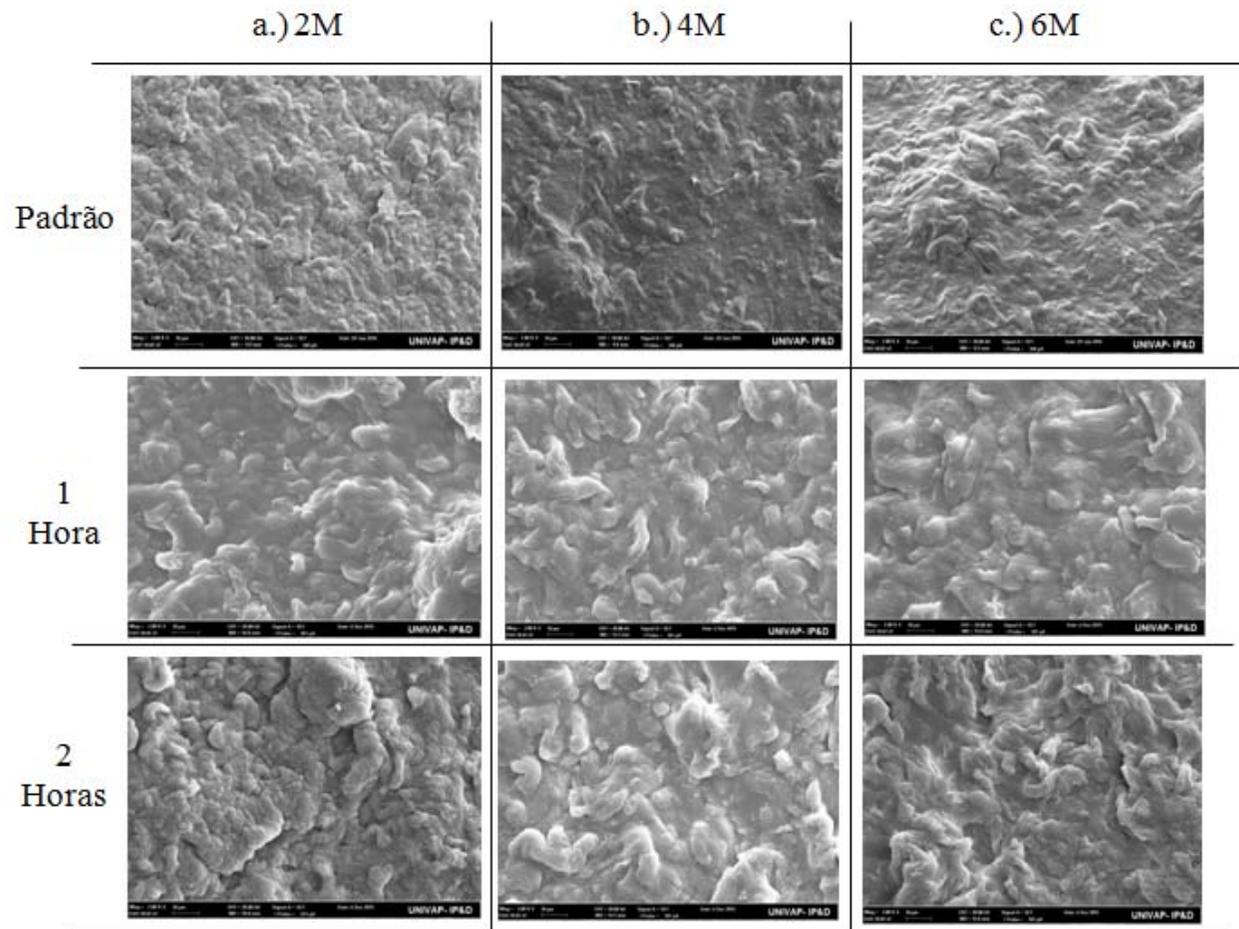
Na **(Figura 10)** é possível observar micrografia das amostras, utilizando uma ampliação de 500 vezes. Na comparação da análise de celulose padrão em relação as amostras de 1 hora e 2 horas, observou uma superfície mais lisa. Já a **(Figura 11)** mostrou-se possível a formação de microesferas na maioria dos grupos, comparada a **(Figura 10)** que apresenta condições parecidas. Porém, as amostras ilustradas na **(Figura 11)** apresentam um aspecto menos liso, com mais ondulações em relação à **(Figura 10)**.

Figura 10: Micrografias de celulose padrão, 1 hora e 2 horas. Aumento de 500 vezes. a.) 2M; b.) 4M; c.) 6M.



Fonte: MEV - Zeiss EVO MA10 - IP&D, UNIVAP

Figura 11: Micrografias de celulose padrão, 1 hora e 2 horas. Aumento de 2000 vezes. a.) 2M; b.) 4M; c.) 6M



Em outros trabalhos também inseridos neste mesmo grupo de pesquisa pode-se observar que com o aumento da concentração ácida no meio coagulante, microesferas com superfícies mais rugosas foram obtidos. E para alguns dos casos para as microesferas obtidas em  $\text{HNO}_3$  2 M, a ausência de amplas cavidades e agregados aponta em direção de que a agregação continuou a formar estruturas mais sólidas (compactas) após o primeiro contato com a solução coagulante, ou que a coagulação procedeu via outro. Com o aumento da concentração ácida do meio coagulante, amplas cavidades, assim como regiões com aspectos mais fibrosos são observadas (RODRIGUES, 2014).

Trygg e Fardim (2011), aponta que a rápida coagulação, ocorrida nos meios mais concentrados, pode ter sido responsável por “desacelerar” a agregação das fibrilas de celulose após o primeiro contato com o meio ácido, resultando nestas estruturas.

#### 4.5 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

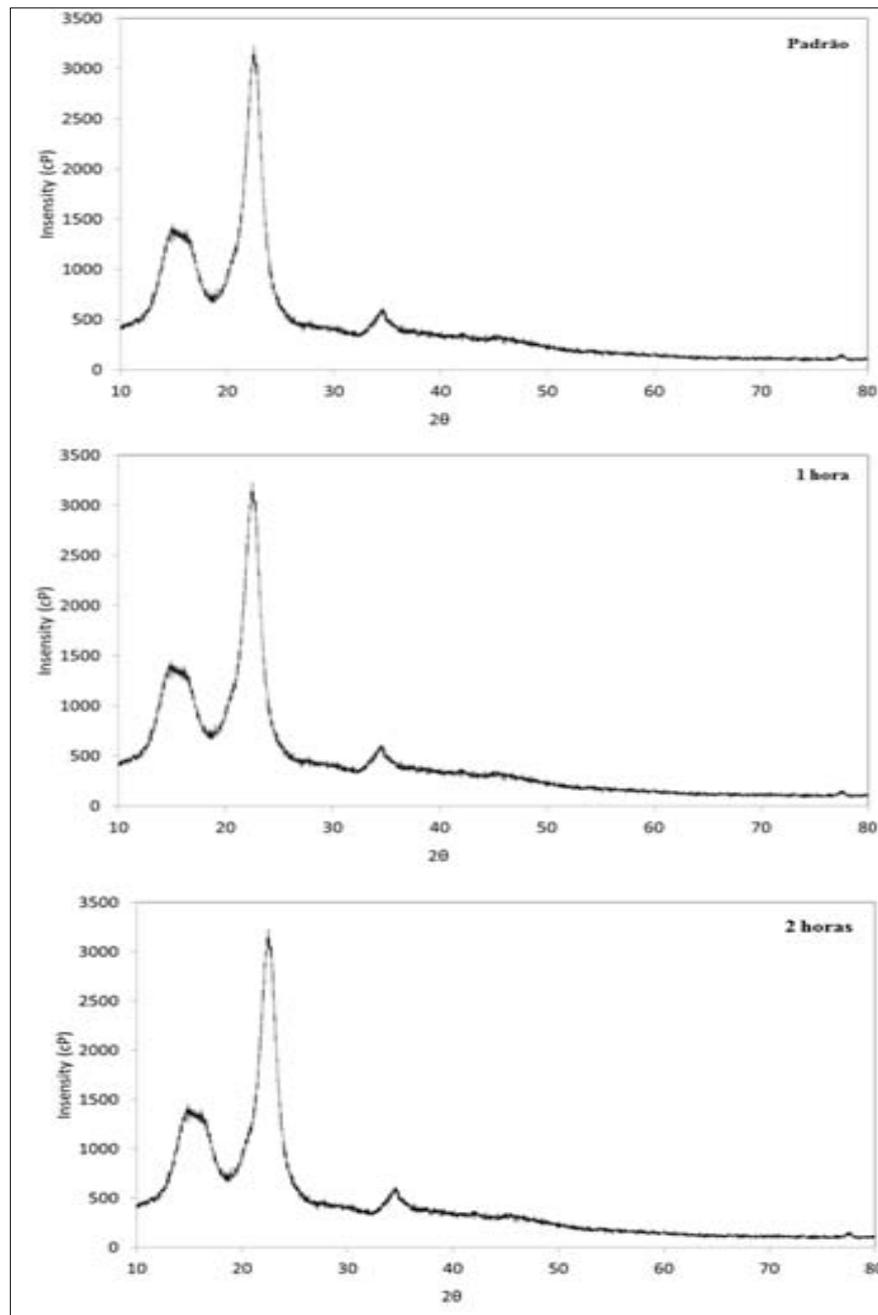
O difratometria de raios-x foi utilizado para verificar a estrutura física das microesferas de celulose de fibra longa (CFL) nas diferentes configurações de tempo. Foram realizadas análises de DRX nas amostras padrão, 1 hora e de 2 horas, e os difratogramas são apresentados na (**Figura 14**).

Os picos de difração para a celulose nativa (padrão) aparecem em  $\theta = 14.67^\circ$  e  $22.53^\circ$  para os planos (110) e (200).

Foi verificado um pequeno deslocamento do plano (200) para as microesferas de celulose, no entanto, os espectros são praticamente similares, indicando o sucesso de técnica desenvolvida neste trabalho.

O mesmo caso, acontece em outros estudos, onde é comprovado o aumento de cristalinidade após tratamento com ácidos (TEIXEIRA et al., 2010).

Figura 12: Difratomogramas de raios-x da celulose padrão, e celulose fibra longa em 1 hora e 2 horas.



**Fonte:** Dados de difratometria de raio-x executados pelo laboratório de DRX do departamento de materiais do IP&D/Univap, equipamento XRD-6000 Shimadzu com tubo de Cu. ( $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$ ).

## 5 CONCLUSÃO

Neste capítulo são apresentadas as conclusões da presente aplicação, bem como, sugeridos os próximos passos para futuros trabalhos.

### 5.1 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Através das análises feitas neste estudo, pôde-se obter bons resultados em relação ao método de soluções aquosas de NaOH e Ureia em celulose, seguido de coagulação em meio ácido. A preparação e caracterização das microesferas ao realizar o pré-tratamento eletrodeposição é de grande interesse pelo fato de ser um processo rápido e apresentar um bom resultado.

Após testar diversas condições de tratamento, condições ótimas foram atingidas na dissolução/coagulação das fibras, a partir do prévio tratamento da celulose em sistema etanol-ácido (HCl 37%, 5% em massa, 1 e 2 h, 75 °C). Utilizou-se sistema aquoso baseado em 12%NaOH(aq.)/7%Ureia como solvente e ácido nítrico em diferentes concentrações ácidas como meios coagulantes.

Com o aumento da concentração ácida do meio coagulante (ácido nítrico, 2 M para 4 M e 6 M), verificou-se a formação de microesferas com superfícies mais rugosas. A partir deste estudo, pode-se mostrar que teve com menos tempo e melhor molaridade amostras mais significativas.

## 5.2 TRABALHOS FUTUROS

No decorrer do desenvolvimento deste estudo foram identificados pontos que a serem esclarecidos e/ou desenvolvidos em outros trabalhos de pesquisa e que colaborarão com os resultados aqui apresentado. Entre eles, destacam-se:

- ✓ Promover filmes de ésteres de celulose de fibra longa;
- ✓ Realizar a técnica de eletrofiação da fibra lignocelulósica de fibra longa;
- ✓ Promover a formação de biocompósitos a partir de ésteres de celulose de fibra longa.
- ✓ Identificar o fármaco apropriado com a utilização desta microesfera, por meio de solução aquosa de NaOH e Ureia.

## REFERÊNCIAS

- ADEL, A. M. et al. Characterization of microcrystalline cellulose prepared from lignocellulosic materials. Part i. Acid catalyzed hydrolysis. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 12, p. 4446-4455, 2010.
- BAI, Y.-X.; LI, Y.-F. Preparation and characterization of crosslinked porous cellulose beads. **Carbohydrate Polymers**, v. 64, n. 3, p. 402-407, 2006.
- CAPO, Patricia, **Negócios&Mercado**, 2015. < [http://www.revistaopapel.org.br/noticia-anexos/1443553024\\_2850d95d77810288b46285b34c76f88a\\_614822035.pdf](http://www.revistaopapel.org.br/noticia-anexos/1443553024_2850d95d77810288b46285b34c76f88a_614822035.pdf) > .Acesso em: 04 ago. 2017
- UNITED STATES OF AMERICA. USA. Congress H.R.1321 - Microbead-Free Waters Act of 2015. **Congressional record**, v. 161, 2015. Disponível em: <<https://www.congress.gov/114/plaws/publ114/PLAW-114publ114.pdf>>. Acesso em: 04 ago. 2017
- FIBRIA relações com investidores, 2016.  
<<http://fibria.foinvest.com.br/modulos/doc.asp?arquivo=01279030.WAN&doc=ian370.doc&language=ptb>>. Acesso em: 06 mar. 2016.
- HORA, André Barros da; VIDAL, André Carvalho Foster. **Celulose: BNDES. Perspectivas do investimento 2015-2018 e panoramas setoriais**. Brasília: BNDS, 2014. Disponível em: <<http://bndessemsegredos.ibase.br/perspectivas-do-investimento-2015-2018-e-panoramas-setoriais/>> Acesso em 06 ago. 2017.
- O'NEILL JR., J. J.; REICHARDT, E. P. **Method of producing cellulose pellets**. US n.2543928A, 6 mar 1951. Disponível em: <https://www.google.com/patents/US2543928>. Acesso em: Acesso em 06 ago. 2017.
- PEŠKA, J. et al. Cellulose in bead form: Properties related to chromatographic uses. **Journal of Chromatography A**, v. 125, n. 3, p. 455-469, 1976.
- RODRIGUES, Bruno Vinícius Manzolli. **Valorização de fibras de sisal: síntese de ésteres de celulose e preparação de materiais**. 2014. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75134/tde-06052015-143056/>>. Acesso em: 16 jan. 2016.
- SANTOS, Ana Luiza de Oliveira. **Avaliação do potencial de uso e caracterização tecnológica das fibras de saccharum spp. para produção de celulose e papel**. 2014. 91 f. Projeto de Pesquisa do Departamento de Engenharia Florestal da Universidade de Brasília, Brasília. 2014.
- SEBEN, Liziane da Luz. **Estudo exploratório de extração de celulose a partir de resíduos vegetais do processo produtivo de conserva de palmito (Archontophoenix Alexandrae)**. 2011. 129f. (Mestrado) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

TEIXEIRA, Eliangela de M. et al. Nanofibras de algodão obtidas sob diferentes condições de hidrólise ácida. **Polímeros**, São Carlos, v. 20, n. 4, p. 264-268, 2010. Disponível em <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0104-14282010000400006&lng=pt&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282010000400006&lng=pt&nrm=iso)>. Acessos em 16 ago. 2017. Epub 12-Nov-2010. <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282010005000046>.

TRYGG, J. et al. Anionic cellulose beads for drug encapsulation and release. **Cellulose**, v. 21, n. 3, p. 1945-1955, 2014.

TRYGG, J. et al. Physicochemical design of the morphology and ultrastructure of cellulose beads. **Carbohydrate Polymers**, v. 93, n. 1, p. 291–299, 2012.

TRYGG, J.; FARDIM, P. Enhancement of cellulose dissolution in water-based solvent via ethanol-hydrochloric acid pretreatment. **Cellulose**, v. 18, n. 4, p. 987-994, 2011.

ZHANG, D. et al. Antifungal activity and humidity sensitivity of quaternized cellulose synthesized in naoh/urea aqueous solution. **Cellulose**, v. 19, n. 1, p. 189-198, 2012.

ZHANG, L.; RUAN, D.; ZHOU, J. Structure and properties of regenerated cellulose films prepared from cotton linters in naoh/urea aqueous solution. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 40, n. 25, p. 5923-5928, 2001.

ZHOU, J.; ZHANG, L. Solubility of cellulose in naoh/urea aqueous solution. **Polymer Journal**, v. 32, n. 10, p. 866-870, 2000.

ZUGENMAIER, P. History of cellulose research. In: \_\_\_\_\_. **Crystalline cellulose and derivatives**. Berlin: Springer 2008. p. 7-51.