

# Nanocristais de celulose

## Cellulose whiskers

**Autores/Authors\*:** Deusanilde de Jesus Silva  
Maria Luiza Otero D'Almeida

**Palavras-chave:** Condições de hidrólise, material de reforço, matriz polimérica, nanocompósitos, nanocristais de celulose, whiskers de celulose

### RESUMO

Nanocristais de celulose, também conhecidos como *whiskers*, são os domínios cristalinos de fontes celulósicas. Essas nanopartículas, quando isoladas, têm sido avaliadas como material de reforço em matrizes poliméricas pelo seu potencial em melhorar as propriedades mecânicas, ópticas, dielétricas, dentre outras, dessas matrizes.

Recentes trabalhos de literatura, envolvendo matéria prima, processo de isolamento, caracterização e desempenho de nanocristais de celulose isolados, foram considerados na elaboração deste trabalho.

Tabelas resumindo as características dimensionais com suas respectivas fontes, descrição de processos de isolamento, condições de hidrólise, técnicas de determinação e desempenho desse material em suspensão e em matrizes poliméricas são apresentadas.

No trabalho constam, também, desafios a serem ultrapassados nessa promissora área de pesquisa, especialmente no que diz respeito à dispersividade dos nanocristais relacionada a sua tendência à aglomeração e a sua compatibilidade com polímeros hidrofóbicos comerciais.

### INTRODUÇÃO

As pesquisas para o desenvolvimento de materiais biodegradáveis de fontes renováveis são crescentes. A disponibilidade de biopolímeros, relativamente mais baratos, que se apresentam em abundância na natureza, pode ser citada como uma razão importante. Um exemplo de biopolímeros com estas vantagens é a celulose.

O recente interesse na utilização de partículas nanométricas rígidas como materiais de reforço em matrizes poliméricas, compósitos ou nanocompósitos, tem aumentado. Dois bons exemplos desses tipos de partículas são os nanotubos de carbono e os nanocristais de celulose.

**Keywords:** Cellulose nanocrystals, cellulose whiskers, hydrolysis conditions, nanocomposites, polymeric matrix, reinforcement material

### ABSTRACT

Cellulose nanocrystals, also known as cellulose whiskers, are the crystalline domains of cellulosic sources. These nanoparticles, when isolated, have been evaluated as reinforcement material in polymeric matrixes due to their potential to improve, among others, the mechanical, optical, and dielectric properties of these matrixes.

Recent literature works, involving raw material, isolation process, characterization, and performance of isolated cellulose whiskers, were considered when working out this paper.

Tables summarizing the dimensional characteristics with their respective sources, description of isolation processes, hydrolysis conditions, techniques of determination and performance of this material in suspension and in polymeric matrixes are presented.

Also contained in this work are challenges to be met in this promising research area, especially with regard to whisker dispersibility, connected with their tendency towards agglomeration, and their compatibility with commercial hydrophobic polymers.

### INTRODUCTION

Research for development of biodegradable materials from renewable sources is increasing. The availability of biopolymers, relatively cheaper, which occur in abundance in nature, can be cited as an important reason. An example of biopolymers presenting these advantages is cellulose.

The recent interest in using stiff nanometric particles as reinforcement materials in polymeric matrixes, composites or nanocomposites, has been increasing. Two good examples of these types of particles are carbon nanotubes and cellulose nanocrystals.

### \*Referências dos Autores / Authors' references:

Instituto de Pesquisa Tecnológicas do Estado de São Paulo – IPT/Laboratório de Papel e Celulose  
Av. Prof. Almeida Prado, 532, Cidade Universitária 05508-901 São Paulo – SP - Fone: 11 3767 4446, Fax: 11 3767 4098  
Institute for Technological Research of the State of São Paulo - IPT/ Pulp and Paper Laboratory  
Av. Prof. Almeida Prado, 532, Cidade Universitária 05508-901 São Paulo – SP, Brazil - Phone: +55 11 3767-4446, Fax: +55 11 3767 4098  
E-mails: deusa@ipt.br e/and malu@ipt.br

Nanocristais de celulose, também reportados na literatura como *whiskers*, nanofibras, cristallitos ou cristais de celulose, são os domínios cristallinos de fibras celulósicas isolados por meio de hidrólise ácida, e são assim chamados devido a suas características físicas de rigidez, de espessura e de comprimento.<sup>[1]</sup>

Milewski (1994), citado por Samir *et al.* (2005),<sup>[2]</sup> reporta que os *whiskers* de celulose são regiões que crescem sob condições controladas, o que permite a formação de cristais individuais de alta pureza. Sua estrutura altamente ordenada pode conferir não somente alta resistência, mas também mudanças significativas em algumas propriedades importantes de materiais, tais como elétrica, óptica, magnética, ferromagnética, dielétrica e de condutividade.

O polímero de celulose que constitui os *whiskers* é formado por unidades de glicose que contém três grupos hidroxilas livres ligados aos carbonos 2, 3 e 6, os quais são responsáveis pelas interações intermoleculares. A partir dessas interações, sucessivas estruturas são formadas, dando origem à parede celular da fibra: micelas, agrupamento das cadeias em feixes; microfibrilas, agregados de micelas; e fibrilas, agregados de microfibrilas que também podem ser denominados de macrofibrilas. Portanto, as microfibrilas que compõem as fibras, resultantes do arranjo das moléculas de celulose, são constituídas de regiões cristallinas, altamente ordenadas, e amorfas, desordenadas (Figura 1). As regiões cristallinas são resultados da ação combinada da biopolimerização e cristalização da celulose comandada por processos enzimáticos. As regiões amorfas são resultados da má formação da estrutura devido à alteração no processo de cristalização. Essas são denominadas, por alguns autores, de regiões em que a cristalização ocorreu com defeito.<sup>[2-4]</sup>

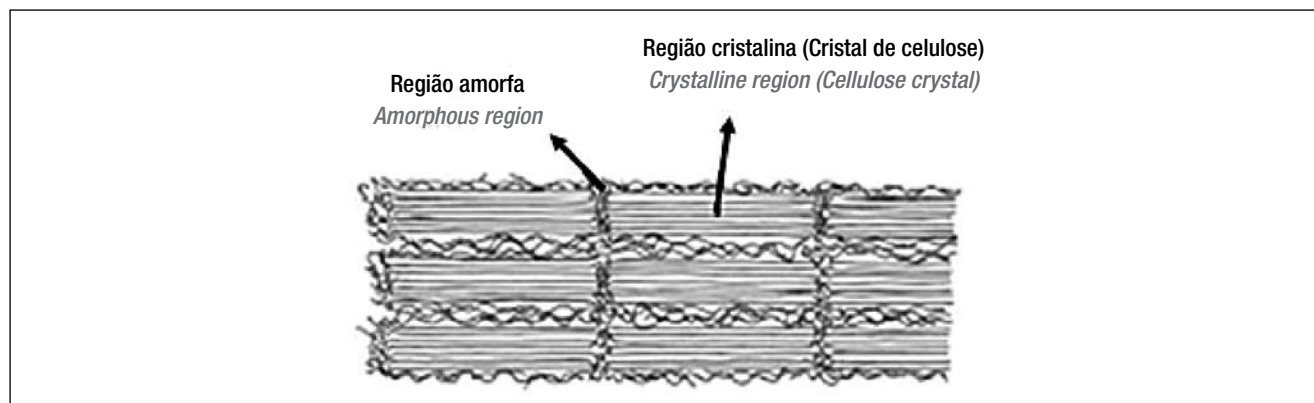
A proporção entre as regiões cristalina e amorfa, que determina o grau de cristalinidade e as características dimensionais dos domínios cristallinos, é variável. Além disso, os processos de isolamento podem originar *whiskers* com características diferentes que influenciarão

*Cellulose nanocrystals, also reported in the literature as whiskers, nanofibers, cellulose crystallites or crystals, are the crystalline domains of cellulosic fibers, isolated by means of acid hydrolysis, and are called in this way due to their physical characteristics of stiffness, thickness, and length.*<sup>[1]</sup>

*Milewski (1994), cited by Samir et al. (2005),<sup>[2]</sup> reports that cellulose whiskers are regions growing under controlled conditions, which allows individual high-purity crystals to form. Their highly ordered structure may not only impart high resistance, but also make significant changes to some important properties of materials, such as electrical, optical, magnetic, ferromagnetic, and dielectric nature, as well as concerning conductivity.*

*The cellulose polymer constituting the whiskers is formed by units of glucose containing three free hydroxyl groups bonded with carbons 2, 3, and 6, which are responsible for the intermolecular interactions, which successive structures are formed from, giving rise to the cell wall of the fiber: micelles, chain grouping into bundles; microfibrils, micelle aggregates; and fibrils, microfibril aggregates that can be also called macrofibrils. Therefore, the microfibrils composing the fibers, resulting from the cellulose molecule arrangement, are constituted by crystalline, highly ordered; and amorphous, disordered regions (Figure 1). Crystalline regions are the result of the combined action of cellulose biopolymerization and crystallization, commanded by enzymatic processes. The amorphous regions are the result of bad structure formation, due to an alteration in the crystallization process. They are called by some authors "regions in which a defective crystallization occurred."<sup>[2-4]</sup>*

*The proportion of crystalline to amorphous regions, determining the degree of crystallinity and the dimensional characteristics of crystalline domains, is variable. Furthermore, the isolation processes may give rise to whiskers with different characteristics, which will dif-*



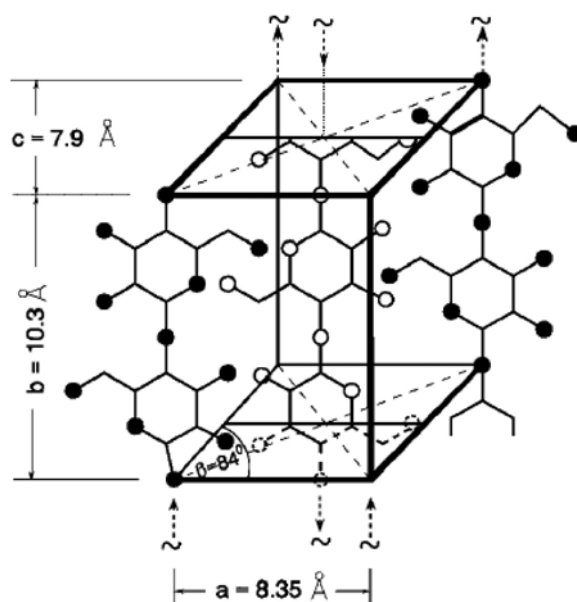
**Figura 1.** Ilustração das regiões cristallinas e amorfas que compõem a estrutura das microfibrilas. Detalhe: cristal de celulose. Extraído e adaptado de Tamen *et al.* (2005)<sup>[5]</sup> / **Figure 1.** Illustration of crystalline and amorphous regions composing the microfibril structure. Detail: cellulose crystal. Extracted and adapted from Tamen *et al.* (2005)<sup>[5]</sup>

de maneira distinta os compósitos com eles formados. Nas regiões cristalinas existe um arranjo geométrico que se repete nos eixos principais da estrutura cristalina - eixos cristalográficos - para formar o volume total do cristal. Em cristalografia, a esse arranjo geométrico dá-se o nome de cela unitária. A cela unitária tem dimensões bem definidas (Figura 2). No caso da celulose existem mais de uma forma polimórfica, ou seja, não há uma dimensão única para a cela unitária.<sup>[1]</sup> A celulose I - celulose nativa - é a base da estrutura cristalina da cela unitária encontrada nas fibras celulósicas.

No modelo de Meyer e Misch para celulose I, a estrutura cristalina inicialmente proposta era monoclinica, constituída de duas cadeias de polissacarídeos dispostas antiparalelamente. Quase cinquenta anos mais tarde, estudos realizados por Sarko *et al.* (1974 e 1980) e Gardner e Blackwell (1974), citados por Souza Lima e Borsali (2004),<sup>[1]</sup> Klemm *et al.* (2002)<sup>[6]</sup> e Samir *et al.* (2005),<sup>[2]</sup> mostraram resultados diferentes com respeito às dimensões da cela unitária da celulose nativa. Além disso, segundo Sarko *et al.* (1974 e 1980), citados por Souza Lima e Borsali<sup>[1]</sup>, a disposição das cadeias era paralela, e não antiparalela como reportado anteriormente por Meyer e Misch (1937) nos primeiros estudos sobre o tema. A possibilidade da existência de dois tipos de celulose nativa surgiu após Gardner e Blackwell (1974) terem proposto estrutura monoclinica com cadeias paralelas para a cela unitária da alga *Valonia*, e Sarko e Muggli (1974) terem proposto estrutura triclinica com cadeias paralelas para a celulose nativa, ambos citados por Klemm *et al.* (2002).<sup>[6]</sup>

*ferently influence the composites formed with them. In crystalline regions there exists a geometric arrangement happening again on the main axes of the crystalline structure – crystallographic axes – in order to form the total volume of the crystal. In crystallography, this geometric arrangement is called unit cell. The unit cell has well-defined dimensions (Figure 2). In the case of cellulose there is more than one polymorphic form, i.e., there is not a sole dimension for the unit cell.<sup>[1]</sup> Cellulose I – native cellulose – is the basis of the crystalline structure of the unit cell found in the cellulosic fibers.*

*In Meyer and Misch's model for cellulose I, the crystalline structure, as initially proposed, was monoclinic, consisting of two polysaccharide chains arranged in antiparallel. Almost fifty years later, studies carried out by Sarko *et al.* (1974 and 1980) and Gardner and Blackwell (1974), cited by Souza Lima and Borsali (2004),<sup>[1]</sup> Klemm *et al.* (2002),<sup>[6]</sup> and Samir *et al.* (2005),<sup>[2]</sup> showed different results with regard to the dimensions of the unit cell of native cellulose. Moreover, according to Sarko *et al.* (1974 and 1980), cited by Souza Lima and Borsali<sup>[1]</sup>, chain arrangement was parallel, not antiparallel, as previously reported by Meyer and Misch (1937), in the first studies on the theme. The possibility of existing two types of native cellulose arose after Gardner and Blackwell (1974) have proposed a monoclinic structure with parallel chains for the unit cell of *Valonia* alga, and Sarko and Muggli (1974) have proposed a triclinic structure with parallel chains for native cellulose, both of them cited by Klemm *et al.* (2002).<sup>[6]</sup>*



**Figura 2.** Cela unitária da celulose I de fibra de rami de acordo com o modelo de Meyer e Misch (1937)<sup>[7]</sup>  
**Figure 2.** Unit cell of cellulose I of ramie fiber according to Meyer and Misch's model (1937)<sup>[7]</sup>

Dez anos mais tarde, Atalla e Vanderchart (1984), citados por Klemm *et al.* (2002)<sup>[6]</sup> e Samir *et al.* (2005),<sup>[2]</sup> utilizando espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de alta resolução, mostraram que a celulose nativa consistia de duas diferentes estruturas cristalinas, uma monoclinica - celulose  $I_{\beta}$ , e outra triclinica - celulose  $I_{\alpha}$ . A Figura 3 ilustra as duas estruturas propostas para a celulose nativa, indicando a existência de diferentes arranjos cristalográficos na matriz onde se tem  $a \neq b \neq c$  com  $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq \pi/2$  para celulose de estrutura triclinica  $I_{\alpha}$  e  $\alpha = \beta = \pi/2 \neq \gamma$  para a celulose de estrutura monoclinica  $I_{\beta}$ .

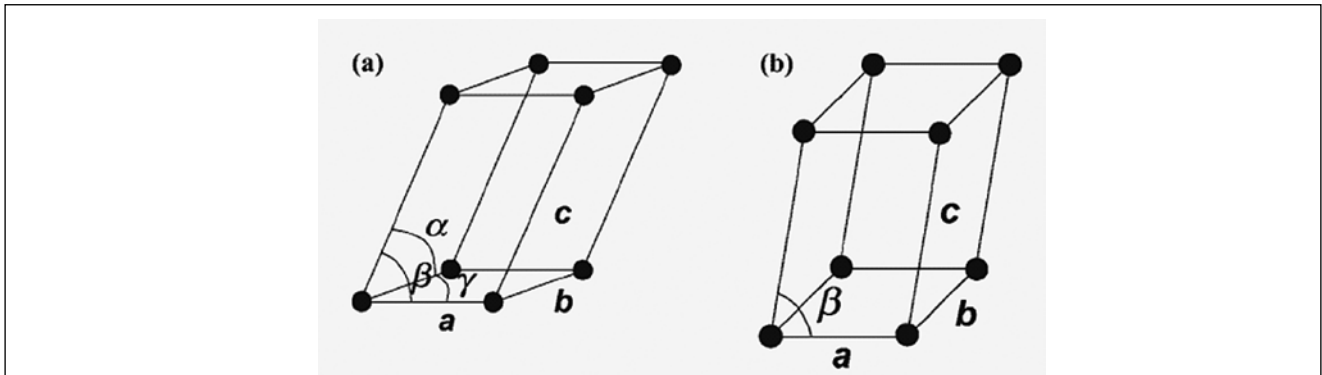
A proporção entre as frações  $I_{\alpha}$  e  $I_{\beta}$  em qualquer amostra de celulose nativa está relacionada com a origem. Segundo Klemm *et al.* (2002),<sup>[6]</sup> a celulose de bactéria e de alga (*Valonia*) contém larga quantidade da célula unitária  $I_{\alpha}$ , triclinica, enquanto nas celuloses de algodão, rami e madeira predominam a célula unitária  $I_{\beta}$ , monoclinica.

A depender do tratamento a que a celulose nativa for submetida - químico e/ou térmico -, há diferentes alterações nas dimensões da cela unitária e, conseqüentemente, na sua estrutura cristalina, o que resulta em diferentes polimorfos da celulose. A Figura 4 apresenta de forma simplificada rotas de obtenção de cinco tipos de polimorfos de celulose a partir da celulose nativa,  $I_{\alpha}$  e  $I_{\beta}$ : II, III, III<sub>1</sub>, III<sub>2</sub>, IV<sub>1</sub> e IV<sub>2</sub>. A Tabela 1 apresenta as dimensões de cela unitária

Ten years later, Atalla and Vanderchart (1984), cited by Klemm *et al.* (2002)<sup>[6]</sup> and Samir *et al.* (2005),<sup>[2]</sup> using high-resolution Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy, showed that native cellulose consisted of two different crystalline structures, one monoclinic - cellulose  $I_{\beta}$ , and the other one triclinic - cellulose  $I_{\alpha}$ . Figure 3 illustrates both structures proposed for native cellulose, indicating the existence of different crystallographic arrangements in the matrix, where  $a \neq b \neq c$  with  $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq \pi/2$  for triclinic structure cellulose  $I_{\alpha}$  and  $\alpha = \beta = \pi/2 \neq \gamma$  for monoclinic structure cellulose  $I_{\beta}$ .

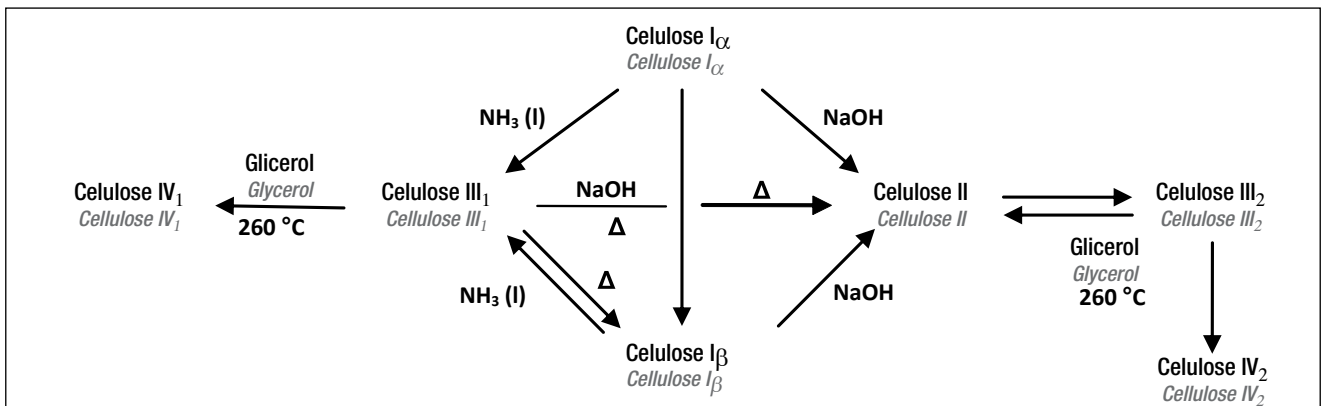
The proportion of fraction  $I_{\alpha}$  to fraction  $I_{\beta}$  in any sample of native cellulose is associated with the origin. According to Klemm *et al.* (2002),<sup>[6]</sup> the bacterial and algal (*Valonia*) cellulose contains a large amount of unit cell  $I_{\alpha}$ , triclinic, while unit cell  $I_{\beta}$ , monoclinic, predominates in the cotton, ramie, and wood celluloses.

Depending on the treatment native cellulose is submitted to - chemical and/or thermal -, there are different alterations in the unit cell dimensions and consequently in its crystalline structure, which results in different polymorphic crystal structures of cellulose. Figure 4 presents in a simplified way the obtainment routes of five types of polymorphic crystal structures from native cellulose, both  $I_{\alpha}$  and  $I_{\beta}$ : II, III<sub>1</sub>, III<sub>2</sub>, IV<sub>1</sub>, and IV<sub>2</sub>. Table 1 indicates the unit



**Figura 3.** Estruturas propostas para a celulose nativa: (a) Triclinica,  $I_{\alpha}$ , e (b) Monoclinica,  $I_{\beta}$ <sup>[1]</sup>

**Figure 3.** Structures proposed for native cellulose: (a) Triclinic,  $I_{\alpha}$ , and (b) Monoclinic,  $I_{\beta}$ <sup>[1]</sup>



**Figura 4.** Transformação da celulose nativa em vários polimorfos. Extraído e adaptado de Klemm *et al.* (2002)<sup>[6]</sup>

**Figure 4.** Transformation of native cellulose into several polymorphic crystal structures. Extracted and adapted from Klemm *et al.* (2002)<sup>[6]</sup>



**Tabela 1. Dimensões de celas unitárias para polimorfos de celulose determinadas por difração de raios-X**  
**Table 1. Dimensions of unit cells for polymorphic crystal structures of cellulose, determined by X-ray diffraction**

Polimorfo <i>Polymorphic crystal structure</i>	Dimensões / <i>Dimensions</i>			
	a, Å	b, Å	c, Å	$\beta$ , °
Celulose I / <i>Cellulose I</i>	7,85	8,17	10,34	96,4
Celulose II / <i>Cellulose II</i>	9,08	7,92	10,34	117,3
Celulose III / <i>Cellulose III</i>	9,9	7,74	10,3	122
Celulose IV / <i>Cellulose IV</i>	7,9	8,11	10,3	90

Nota: Fonte: Sarko (1976), citado por Krässig (1993).<sup>[6]</sup> Ver Figura 3 para localizar a, b, c e  $\beta$  / Note: Source: Sarko (1976), cited by Krässig (1993).<sup>[6]</sup> See Figure 3 to locate a, b, c, and  $\beta$

**Tabela 2. Estrutura, disposição das cadeias e origem para os polimorfos tipo I e II**  
**Table 2. Structure, chain arrangement, and origin for types of polymorphic crystal structures I and II**

Polimorfo <i>Polymorphic crystal structure</i>	Estrutura <i>Structure</i>	Disposição das cadeias <i>Chain arrangement</i>	Origem <i>Origin</i>
celulose I <sub><math>\alpha</math></sub> / <i>cellulose I<math>\alpha</math></i>	Triclínica / <i>Triclinic</i>	Paralela / <i>Parallel</i>	Alga <i>Valonia</i> / <i>Valonia alga</i>
celulose I <sub><math>\beta</math></sub> / <i>cellulose I<math>\beta</math></i>	Monoclínica / <i>Monoclinic</i>	Paralela / <i>Parallel</i>	Algodão, rami e madeira <i>Cotton, ramie, and wood</i>
Celulose II / <i>Cellulose II</i>	Monoclínica / <i>Monoclinic</i>	Antiparalela / <i>Antiparallel</i>	Celulosas mercerizada e kraft <i>Mergerized and kraft pulps</i>

Fonte/Source: Krässig, 1993<sup>[6]</sup>

para alguns polimorfos da celulose. Segundo Yamamoto e Horii (1993), citados por Klemm *et al.* (2002),<sup>[6]</sup> numa transformação irreversível a celulose I <sub>$\alpha$</sub> , menos estável, pode ser transformada na celulose I <sub>$\beta$</sub> , mais estável, através de tratamento térmico.

Certos polimorfos são considerados mais importantes que outros e são, conseqüentemente, mais estudados. É o caso dos polimorfos celulose I e celulose II. O primeiro refere-se a celulose nativa, ou seja, tal como encontrada na natureza, enquanto o segundo pode ser obtido por meio do tratamento da celulose com solução alcalina - mercerização -, ou por meio da dissolução da celulose e sua posterior regeneração, por isso também conhecida como celulose regenerada.<sup>[8]</sup> A Tabela 2 sumariza as informações descritas por Krässig (1993) para a estrutura e disposição das cadeias dos polimorfos da celulose I e II de acordo com sua origem.

*Whiskers* de celulose são isolados a partir de diferentes fontes de fibras celulósicas (Tabela 3), de fonte vegetal,<sup>[9-12]</sup> tais como algodão, eucalipto e outros, e de fonte animal,<sup>[13, 14]</sup> tal como os tunicados. No Brasil, podem ser citados alguns estudos utilizando a fibra de coco<sup>[15]</sup> e os *whiskers* provenientes do amido e de resíduos agrícolas de mandioca.<sup>[9]</sup>

A celulose pode apresentar dimensões e estruturas diversas para sua cela unitária originando diferentes polimorfos de celulose. Devido a diferentes procedências e condições de processos de isolamento, embora constituídos por moléculas de celulose os *whiskers* podem apresentar

*cell dimensions for some polymorphic crystal structures of cellulose. According to Yamamoto and Horii (1993), cited by Klemm et al. (2002),<sup>[6]</sup> in an irreversible transformation, cellulose I <sub>$\alpha$</sub> , less stable, can be transformed into cellulose I <sub>$\beta$</sub> , more stable, by means of thermal treatment.*

*Certain polymorphic crystal structures are considered to be more important than other ones and, in consequence, they are more extensively studied. This is the case of polymorphic crystal structures of cellulose I and cellulose II. The first one refers to native cellulose, i.e., such as it is found in nature, and the second one can be obtained by submitting the cellulose to a treatment with alkaline solution - mercerization -, or else by cellulose dissolution and its later regeneration, for which reason it is also known as regenerated cellulose.<sup>[8]</sup> Table 2 summarizes the information of Krässig's description (1993) of the structure and chain arrangement of the polymorphic crystal structures of cellulose I and II according to their origin.*

*Cellulose whiskers are isolated from different sources of cellulosic fibers (Table 3), from vegetable source,<sup>[9-12]</sup> such as cotton, eucalyptus, and other ones, and from animal source,<sup>[13, 14]</sup> such as the tunicates. In Brazil, some studies using the coconut fiber<sup>[15]</sup> and the whiskers coming from starch and agricultural manioc residues<sup>[9]</sup> can be cited.*

*The cellulose can present different dimensions and structures for its unit cell, giving rise to different polymorphic crystal structures of cellulose. Due to different provenance and isolation process conditions, although consisting of*

**Tabela 3.** Dimensões médias de *whiskers* de celulose originados de diferentes matérias primas

**Table 3 – Average dimensions of cellulose whiskers originated from different raw materials**

Matéria prima de origem Raw material of origin	Comprimento (C), nm Length (C), nm	Diâmetro (D), nm Diameter (D), nm	Referência Reference
Algodão / Cotton	105-141	21-27	[13]
Algodão / Cotton	100-300	8-10	[1]
Celulose microcristalina (CMC) Microcrystalline cellulose (CMC)	105	12	[13]
Tunicados / Tunicates	1073	28	[13]
Tunicados / Tunicates	100-alguns $\mu\text{m}$ / 100-some $\mu\text{m}$	10-20	[1]
Tunicados / Tunicates	1000 – 2000	15	[14]
<i>Eucalyptus</i> / <i>Eucalyptus</i>	147 $\pm$ 7	4,8 $\pm$ 0,4	[16]
Spruce ( <i>Picea mariana</i> ) Spruce ( <i>Picea mariana</i> )	141 – 105	5 – 4,5	[16]

particularidades nas suas características dimensionais e superficiais e, conseqüentemente, no seu desempenho como partícula de reforço em compósitos. A Tabela 3 também apresenta as dimensões dos *whiskers* de tunicados que possuem a tunicina como polímero, a qual se assemelha ao polissacarídeo celulose.

A Figura 5 mostra foto de uma suspensão de *whiskers* isolados de tunicados, esquerda, e uma fotomicrografia em microscópio de transmissão de elétrons de uma matriz contendo *whiskers* de algodão, direita.<sup>[2]</sup>

### ISOLAMENTO DOS WHISKERS DE CELULOSE

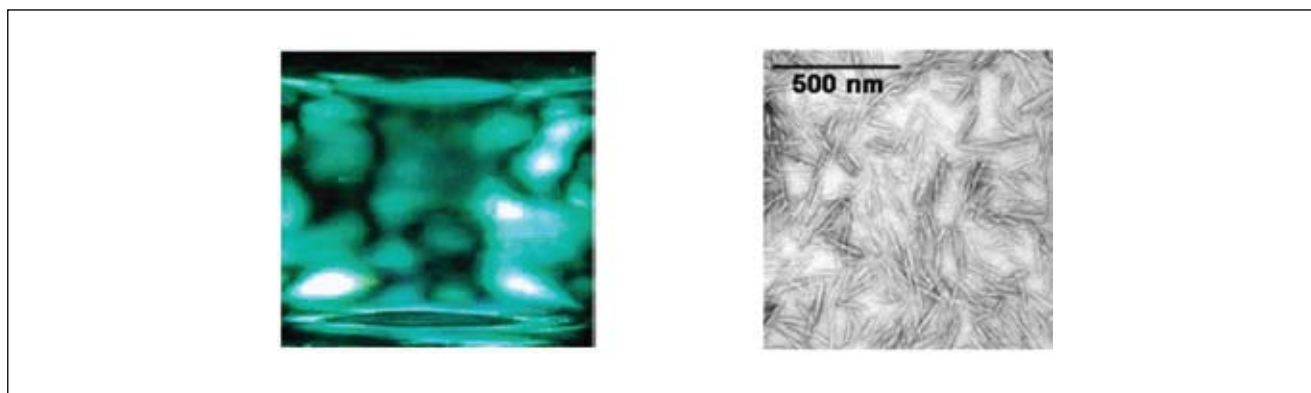
Os principais processos de isolamento dos *whiskers* são químicos, com emprego de ácidos fortes. Esses processos se apóiam no fato de que as regiões cristalinas são insolúveis em ácidos nas condições em que estes são empregados. Isso se deve à inacessibilidade que as mesmas apresentam pela elevada organização das moléculas de celulose na sua

*molecules of cellulose, whiskers may present peculiarities in their dimensional and superficial characteristics and, in consequence, in their performance as reinforcement particle in composites. Table 3 also indicates the whisker dimensions of tunicates having tunicin as polymer, which is similar to the polysaccharide cellulose.*

*Figure 5 shows a photo of a suspension of whiskers isolated from tunicates on the left, and a photomicrography in an electron transmission microscope of a matrix containing cotton whiskers, on the right.<sup>[2]</sup>*

### CELLULOSE WHISKER ISOLATION

*The main whisker isolation processes are chemical, with strong acid application. These processes are based on the fact that the crystalline regions are acid-insoluble under the conditions the latter are applied. This is due to their inaccessibility, caused by the high organization of the molecules of cellulose in their nanostructure. On the*



**Figura 5.** Suspensão de *whiskers* isolados de tunicados observada através de polarizadores (esquerda) e fotomicrografia de transmissão de elétrons de matriz com *whiskers* de algodão (direita). Extraído de Samir *et al.* (2005)<sup>[2]</sup> / **Figure 5.** Suspension of whiskers isolated from tunicates, observed through polarizers (left), and an electron transmission photomicrography of a matrix with cotton whiskers (right). Extracted from Samir *et al.* (2005)<sup>[2]</sup>

nanoestrutura. Por outro lado, a desorganização natural das moléculas de celulose nas regiões amorfas favorece a acessibilidade dos ácidos e conseqüentemente a hidrólise das cadeias de celulose presentes nestas regiões. Assim, o isolamento dos *whiskers* é facilitado pela cinética de hidrólise mais rápida apresentada pelas regiões amorfas em relação às regiões cristalinas.<sup>[2]</sup>

O processo para isolamento dos *whiskers* a partir de matérias primas celulósicas consiste de várias etapas, tendo início no pretratamento da matéria prima, passando pela hidrólise e podendo chegar à filtração da suspensão de *whiskers* obtida.

No pretratamento o material é classificado e purificado, caso necessário. Beck-Candanedo *et al.* (2005) adotaram a moagem das fibras de conífera e folhosa no moinho Wiley, seguida por classificação em peneira de 200 *mesh* como etapa de pretratamento antes da hidrólise<sup>[16]</sup>. Por outro lado, Habibi *et al.* (2007 e 2008)<sup>[4, 17]</sup> pretrataram fibras de rami com solução de soda 2% por 2 h, com o objetivo de purificar o material antes da hidrólise com ácido.

Na hidrólise ácida são preservados os domínios cristalinos. Após esta ocorre a lavagem por centrifugação, diálise da suspensão até neutralidade, dispersão dos *whiskers* de celulose e filtração da suspensão. Edgar e Gray (2003) realizaram a lavagem até atingir pH maior que um para o sobrenadante<sup>[18]</sup>. Por outro lado, Braun *et al.* (2008) centrifugaram a suspensão a 10.000 rpm por 3 min para remoção do ácido. Nesse caso, o material foi ressuspenso em água destilada por duas vezes e centrifugado com a mesma rotação por 10 min.<sup>[19]</sup> A neutralização é realizada através da diálise, em que a suspensão no interior da membrana alcança pHs em torno de 2 a 2,7, segundo os estudos de Edgar e Gray (2003). A dispersão do material é realizada através do tratamento da suspensão com ultrassom.<sup>[18-21]</sup> O tempo de sonificação citado na literatura é variável. Jean *et al.* (2008) sonificaram a suspensão por 4 min.<sup>[20]</sup> Por outro lado, Edgar e Gray (2003) realizaram diálises por vários dias intercaladas por sonificação de 7 min, até alcançarem um total de 35 min de sonificação. Em contrapartida, Braun *et al.* (2008), com o objetivo de romper os agregados remanescentes, submetem a suspensão a 25 min de sonificação, adotando ciclos de centrifugação, substituição do sobrenadante e sonificação para alcançar dispersão estável. Para a etapa de filtração, Habibi *et al.* (2007 e 2008) utilizaram cadinho de vidro sinterizado.<sup>[4, 17]</sup> Por outro lado, Edgar e Gray (2003) utilizaram papel de filtro para a mesma finalidade.<sup>[18]</sup>

Etapas adicionais às mencionadas, como o fracionamento dessas partículas por ultracentrifugação para obtenção de partículas estratificadas por tamanho e a funcionalização da superfície das mesmas, também podem ser realizadas,<sup>[1, 4, 17]</sup> entretanto, dependerão do uso desse material.

*other hand, the natural disorganization of the molecules of cellulose in the amorphous regions favors the accessibility of acids, and, consequently, the hydrolysis of the cellulose chains present in those regions. Thus, whisker isolation is facilitated by the quicker hydrolysis kinetics presented by the amorphous regions, as compared to the crystalline ones.<sup>[2]</sup>*

*The process for whisker isolation from cellulose raw materials consists of various stages, beginning at raw material pretreatment, continuing with hydrolysis, and possibly reaching filtration of the obtained whisker suspension.*

*At the pretreatment the material is classified and purified if required. Beck-Candanedo et al. (2005) adopted Wiley mill softwood and hardwood fiber refining, followed by classification in a 200 mesh screen as pretreatment stage prior to hydrolysis<sup>[16]</sup>. On the other hand, Habibi et al. (2007 and 2008)<sup>[4, 17]</sup> pretreated ramie fibers with 2% soda solution for 2 h, in order to purify the material prior to acid hydrolysis.*

*At acid hydrolysis the crystalline domains are preserved. Thereafter occurs washing by centrifuging, dialysis of the suspension until neutrality, dispersion of the cellulose whiskers, and filtration of the suspension. Edgar and Gray (2003) carried out washing until reaching a pH higher than one for the supernatant.<sup>[18]</sup> On the other hand, Braun et al. (2008) centrifuged the suspension at 10,000 rpm for 3 min, for acid removal. In the last case, the material was resuspended twice in distilled water and centrifuged at the same rotation for 10 min.<sup>[19]</sup> Neutralization is achieved through dialysis, in which the suspension inside the membrane reaches pHs around 2 to 2.7, according to Edgar and Gray's studies (2003). The material dispersion is carried out by treating the suspension with ultrasonic.<sup>[18-21]</sup> The ultrasonic treatment time cited in the literature is variable. Jean et al. (2008) ultrasonicated the suspension for 4 min.<sup>[20]</sup> On the other hand, Edgar and Gray (2003) conducted dialyses for several days, intercalated by 7 min of ultrasonic treatment until reaching a total ultrasonic treatment time of 35 min, while Braun et al. (2008), aiming to break up the remaining aggregates, submitted the suspension to 25 min of ultrasonic treatment, adopting centrifuging cycles, supernatant replacement, and ultrasonic treatment to attain a stable dispersion. For the filtration stage, Habibi et al. (2007 and 2008) used a sintered glass.<sup>[4, 17]</sup> On the other hand, Edgar and Gray (2003) used filter paper for the same purpose.<sup>[18]</sup>*

*Stages additional to those mentioned, as fractionating these particles by ultracentrifuging to obtain particles stratified by size, and making their surface functional are also possible,<sup>[1, 4, 17]</sup> but will depend on the use of this material.*



## HIDRÓLISE ÁCIDA

Na hidrólise ácida podem ser utilizados os ácidos sulfúrico e clorídrico. O ácido sulfúrico, na concentração de 64% a 65% p/p, se constitui no ácido que mais vem sendo utilizado em estudos para o isolamento dos *whiskers* de celulose.<sup>[4, 13, 16, 17, 19, 20, 22, 23]</sup>

Segundo Braun *et al.* (2008),<sup>[19]</sup> o isolamento dos *whiskers* de celulose utilizando hidrólise com ácido sulfúrico foi inicialmente documentado por Rånby em 1951, quando foi produzida uma suspensão coloidal desses materiais. Segundo os mesmos autores, em 1962 Battista e Smith descobriram que suspensão estável dessas partículas poderia ser alcançada através da hidrólise com ácido clorídrico seguida por uma etapa de tratamento mecânico. Segundo Braun *et al.* (2008), as partículas referidas por Rånby se constituíam de celulose microcristalina (CMC). A partir dessa descoberta permitiu-se o uso comercial de suspensão de partículas de CMC nas indústrias farmacêutica e de alimentos.<sup>[19]</sup>

A hidrólise ácida empregando ácido clorídrico é menos comum em relação à hidrólise com ácido sulfúrico. Araki *et al.* (1998) isolaram *whiskers* de polpa kraft de conífera com os ácidos clorídrico (4N) e sulfúrico (65%), com o objetivo de comparar os resultados.<sup>[22]</sup> Por outro lado, van den Berg *et al.* (2007) utilizaram ácido clorídrico 3N para isolar *whiskers* de tunicados.<sup>[14]</sup>

## CONDIÇÕES DE HIDRÓLISE

As variáveis encontradas na literatura consultada para as condições de hidrólise são: concentração do ácido, tempo, temperatura e a relação ácido/matéria prima.

Em estudos para polpa branqueada e celulose microcristalina, as concentrações mais comuns encontradas na literatura, no caso do ácido sulfúrico, são 64% p/p<sup>[16, 18, 19, 21]</sup> e 65% p/p.<sup>[4, 13, 17, 20, 22]</sup>

Em relação ao tempo de hidrólise, valores que vão desde 10 min<sup>[22]</sup> até 13h<sup>[13]</sup> puderam ser encontrados. Entretanto, variações entre 30 a 60 min foram mais comuns.<sup>[4, 13, 17, 19-21]</sup>

Considerando a relação ácido/matéria prima, os valores encontrados na literatura consultada variam entre 10 mL/g<sup>[18, 22]</sup> até 20 mL/g<sup>[21]</sup> para a hidrólise com ácido sulfúrico. No caso de ácido clorídrico, Araki *et al.* (1998) usaram 35 mL/g para a mesma relação. A Tabela 4 apresenta um sumário de condições de hidrólise encontradas na literatura consultada. Depois de completado o tempo de hidrólise, algumas alternativas são citadas para paralisar a reação: (1) diluir 10 vezes os conteúdos da mistura<sup>[18]</sup> e (2) submeter a mistura a um banho de gelo para completo resfriamento.<sup>[19]</sup>

## EFEITO DAS CONDIÇÕES DE HIDRÓLISE NAS CARACTERÍSTICAS DOS WHISKERS

As condições de processo, seja de preparação de fibras ou de hidrólise para isolamento dos *whiskers*, afetam as características morfológicas desses nanomateriais.<sup>[2, 13, 16]</sup>

## ACID HYDROLYSIS

*Sulfuric and hydrochloric acids can be used for acid hydrolysis. Sulfuric acid in 64% to 65% w/w concentration is the acid being most used in studies into cellulose whisker isolation.*<sup>[4, 13, 16, 17, 19, 20, 22, 23]</sup>

*According to Braun et al. (2008),<sup>[19]</sup> cellulose whisker isolation by means of sulfuric acid hydrolysis was initially documented by Rånby in 1951, when a colloidal suspension of these materials was produced. According to these same authors, Battista and Smith discovered in 1962 that a stable suspension of these particles might be achieved by hydrochloric acid hydrolysis, followed by a mechanical treatment stage. According to Braun et al. (2008), the particles referred to by Rånby were of microcrystalline cellulose (CMC). Based on this discovery, commercial use of CMC particle suspension was allowed in the pharmaceutical and food industries.<sup>[19]</sup>*

*Acid hydrolysis using hydrochloric acid is less common, as compared to sulfuric acid hydrolysis. Araki et al. (1998) isolated softwood kraft pulp whiskers with hydrochloric (4N) and sulfuric (65%) acids, with the purpose of comparing the results.<sup>[22]</sup> On the other hand, van den Berg et al. (2007) used 3N hydrochloric acid to isolate tunicate whiskers.<sup>[14]</sup>*

## HYDROLYSIS CONDITIONS

*The variables found in the literature consulted for hydrolysis conditions are: acid concentration, time, temperature, and acid-raw material ratio.*

*In studies on bleached pulp and microcrystalline cellulose, the commonest concentrations found in the literature, as far as sulfuric acid is concerned, are 64% w/w<sup>[16, 18, 19, 21]</sup> and 65% w/w.<sup>[4, 13, 17, 20, 22]</sup>*

*With regard to hydrolysis time, values from 10 min<sup>[22]</sup> to 13h<sup>[13]</sup> could be found. However, variations from 30 to 60 min were commoner.<sup>[4, 13, 17, 19-21]</sup>*

*Considering the acid-raw material ratio, the values found in the consulted literature range from 10 mL/g<sup>[18, 22]</sup> to 20 mL/g<sup>[21]</sup> for sulfuric acid hydrolysis. In the case of hydrochloric acid, Araki et al. (1998) applied 35 mL/g to the same ratio. Table 4 presents a summary of hydrolysis conditions found in the consulted literature. After completing the hydrolysis time, some alternatives are cited to paralyze the reaction: (1) to dilute 10 times the mixture contents,<sup>[18]</sup> and (2) to submit the mixture to an ice bath for complete cooling.<sup>[19]</sup>*

## EFFECT OF HYDROLYSIS CONDITIONS ON WHISKER CHARACTERISTICS

*The process conditions, whether concerning fiber preparation or hydrolysis for whisker isolation, affect the morphological characteristics of these nanomaterials.<sup>[2, 13, 16]</sup>*



Tabela 4. Matéria prima e respectivas condições de hidrólise / Table 4. Raw material and respective hydrolysis conditions

Matéria prima Raw material	Ácido Acid	Concentração, % p/p Concentration, % w/w	Temperatura, °C Temperature, °C	Tempo, min Time, min	Relação ácido/matéria prima, mL/g a.s. Acid-raw material ra- tio, mL/g o.d.	Referência Reference
Polpas kraft branqueadas de conífera e folhosa / Bleached softwood and hardwood kraft pulps	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	64	45	Variável Variable	Variável Variable	[16]
Conífera e papel de filtro / Softwood and filter paper	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	64	45	45	10	[18]
Fibra de rami Ramie fiber	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	65	55	30	-	[4, 17]
Línter de algodão Cotton linter	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	64	50	45	17,54	[19]
Papel de filtro Filter paper	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	64	45	60	20	[21]
Fibra de algodão Cotton fiber	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	65	63	30	-	[20]
Polpa kraft branqueada de conífera Bleached softwood kraft pulp	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	65	70	10	10	[22]
Polpa kraft branqueada de conífera Bleached softwood kraft pulp	HCl	4N	80	225	35	[22]
Línter de algodão Cotton linter	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	65	45, 54, 63 e 72	30	-	[13]
Celulose microcristalina Microcrystalline cellulose	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	65	72	30	-	[13]
Tunicados Tunicates	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	45	55	780	-	[13]

O ácido empregado na hidrólise pode afetar as características de dispersão dos whiskers em sistema aquoso. Araki et al. (1998) realizaram estudo com polpa kraft branqueada de conífera onde avaliaram o efeito do ácido empregado sobre as propriedades de dispersão dos whiskers de celulose.<sup>[22]</sup> Esses autores utilizaram dois tratamentos para isolamento dos whiskers: (1) ácido sulfúrico (65%) e (2) ácido clorídrico (4N). Foi observado que a remoção do ácido clorídrico após a hidrólise foi mais fácil do que a do ácido sulfúrico. Cristais de whiskers isolados apresentaram tamanhos e formas de partículas similares para os dois tratamentos observados por microscopia eletrônica. Entretanto, as partículas obtidas a partir do tratamento com ácido sulfúrico, quando em suspensão apresentaram carga de superfície negativa de 84 meq/kg<sup>-1</sup> devido à introdução de grupos sulfatos. Por outro lado,

The acid used for hydrolysis may affect the characteristics of whisker dispersion in an aqueous system. Araki et al. (1998) carried out a study with bleached softwood kraft pulp, in which they evaluated the effect of the acid used on the dispersion properties of cellulose whiskers.<sup>[22]</sup> These authors used two treatments with two different acids for whisker isolation: (1) sulfuric acid (65%) and (2) hydrochloric acid (4N). It could be observed that hydrochloric acid removal after hydrolysis was easier than that of sulfuric acid. Isolated cellulose whiskers presented similar particle sizes and shapes for both treatments, as observed by electron microscopy. However, the particles obtained from the sulfuric acid treatment, when in suspension, presented a negative surface charge of 84 meq/kg<sup>-1</sup> due to the grafting of sul-

nos *whiskers* obtidos a partir do tratamento com ácido clorídrico não foi detectada carga superficial, utilizando titulação condutimétrica. O uso de ácido sulfúrico na preparação de *whiskers* de celulose conduz a obtenção de dispersões aquosas mais estáveis em relação às procedentes do tratamento com ácido clorídrico.

*Whiskers* de tunicados foram isolados por van den Berg *et al.* (2007) utilizando os ácidos sulfúrico e clorídrico<sup>[14]</sup>. Semelhante ao reportado por Araki *et al.* (1998),<sup>[22]</sup> nanopartículas com e sem densidade de carga de superfície foram obtidas com hidrólises com ácido sulfúrico e clorídrico, respectivamente. Entretanto, a utilização de solventes próticos, como o *m*-cresol e o ácido fórmico, permitiu uma boa dispersividade dos *whiskers* de tunicados isolados, mesmo aqueles que não apresentaram carga superficial.

Elazzouzi-Hafraoui *et al.* (2008),<sup>[13]</sup> isolaram *whiskers* de línter para estudar o efeito da temperatura. Foi realizada hidrólise com ácido sulfúrico 65% em quatro níveis diferentes: 45°C, 54°C, 63°C e 72°C, com tempo de reação fixo de 30 min. Após a hidrólise, a suspensão obtida foi lavada por centrifugação e dialisada até à neutralidade com água destilada, dispersa por sonificação durante 4 minutos e filtrada em membrana de nitrato de celulose com o objetivo de eliminar o residual de eletrólito. Considerando o efeito da temperatura, esses autores encontraram que houve redução do tamanho dos *whiskers* com o aumento da temperatura de hidrólise. Por outro lado, não foi encontrada correlação clara entre o efeito da temperatura e o diâmetro dos *whiskers*.

Dong *et al.* (1998) estudaram o efeito das condições de hidrólise na estrutura dos cristais de celulose de algodão isolados com ácido sulfúrico. Eles reportaram que o comprimento dos cristais isolados foi reduzido, enquanto que a carga superficial foi aumentada com a elevação do tempo de hidrólise.<sup>[24]</sup>

O efeito do tempo de reação e da relação ácido/polpa de madeira nas propriedades e no comportamento da suspensão de *whiskers*, obtidas por hidrólise com ácido sulfúrico, foi estudado por Beck-Candanedo *et al.* (2005),<sup>[16]</sup> que, semelhante ao que foi verificado por Dong *et al.* (1998), observaram que *whiskers* mais curtos com menor variabilidade no comprimento foram obtidos em tempos mais longos de reação. Beck-Candanedo *et al.* (2005)<sup>[16]</sup> também verificaram que o aumento da relação ácido/polpa também conduz a *whiskers* com dimensões reduzidas.

### DISPERSIVIDADE DOS WHISKERS DE CELULOSE

A importância da boa dispersão dos *whiskers*, tanto em suspensão quanto em matrizes poliméricas, tem sido reportada por vários pesquisadores como prerequisite para alcançar resultados desejáveis quando da aplicação dessas nanopartículas como materiais de reforço mecânico.<sup>[14, 25, 26]</sup>

Segundo Bondeson *et al.* (2007),<sup>[27]</sup> a repulsão eletros-

fate groups. On the other hand, by using conductimetric titration no surface charge was detected in the whiskers obtained from the hydrochloric acid treatment. Using sulfuric acid in cellulose whisker preparation leads to more stable aqueous dispersions, as compared to those resulting from hydrochloric acid treatment.

Tunicate whiskers were isolated by van den Berg *et al.* (2007) by using sulfuric and hydrochloric acids<sup>[14]</sup>. Similarly to that reported by Araki *et al.* (1998),<sup>[22]</sup> nanoparticles with and without surface charge density were obtained by sulfuric and hydrochloric acid hydrolyses, respectively. Nevertheless, using protic solvents, like *m*-cresol and formic acid, allowed a good dispersibility of the isolated tunicate whiskers, even of those which did not present any surface charge.

Elazzouzi-Hafraoui *et al.* (2008),<sup>[13]</sup> isolated linter whiskers in order to study the effect of temperature. 65% sulfuric acid hydrolysis was carried out at four different levels: 45°C, 54°C, 63°C, and 72°C, at fixed reaction time of 30 min. After hydrolysis, the suspension obtained was washed by centrifuging and dialyzed to neutrality with distilled water; dispersed by ultrasonic treatment during 4 minutes and filtered through a cellulose nitrate membrane, with the purpose of eliminating the electrolyte residual. Considering the effect of temperature, these authors found out that a reduction occurred in whisker size as a result of the increase in hydrolysis temperature. On the other hand, no clear correlation was found between the effect of temperature and the whisker diameter.

Dong *et al.* (1998) studied the effect of hydrolysis conditions on the structure of cotton cellulose crystals isolated with sulfuric acid. They reported that the isolated crystal length was reduced, while the surface charge was increased as a function of extending hydrolysis time.<sup>[24]</sup>

The effect of reaction time and acid-wood pulp ratio on the properties and behavior of the whisker suspension, obtained by sulfuric acid hydrolysis, was studied by Beck-Candanedo *et al.* (2005),<sup>[16]</sup> who, similarly to that found out by Dong *et al.* (1998), observed that shorter whiskers, less variable in length, were obtained in longer reaction times. Beck-Candanedo *et al.* (2005)<sup>[16]</sup> also found out that an increase in the acid-pulp ratio also leads to whiskers with reduced dimensions.

### CELLULOSE WHISKER DISPERSIBILITY

The importance of good whisker dispersion, both in suspension and polymeric matrixes, has been reported by several researchers to be a prerequisite to achieve desirable results when applying these nanoparticles as mechanical reinforcement materials.<sup>[14, 25, 26]</sup>

According to Bondeson *et al.* (2007),<sup>[27]</sup> the electro-

tática dos *whiskers* em suspensão pode ser alcançada por hidrólise com ácido sulfúrico devido à introdução natural de grupos sulfatos sobre a superfície dos *whiskers* durante essa etapa. Por outro lado, van der Berg *et al.* (2007)<sup>[14]</sup> reportaram que *whiskers* de celulose sem modificação de superfície apresentam fortes interações entre partículas, com notória dificuldade em serem redispersas em água. Entretanto, estes autores obtiveram para *whiskers* de tunicados isolados com ácido clorídrico, dispersões estáveis com ácido fórmico e com *m*-cresol, sem tratamento superficial.<sup>[14]</sup> Segundo esses autores, os solventes citados foram capazes de romper as pontes de hidrogênio formadas entre os agregados dos *whiskers*, alcançando dispersões com birrefringência, apesar de as partículas não apresentarem cargas superficiais. A presença de birrefringência foi considerada por esses autores como critério de boa dispersividade.

Segundo Revol *et al.* (1994), citados por Souza Lima e Borsali,<sup>[1]</sup> a isotropia e a anisotropia da dispersão dos *whiskers* de celulose dependem de sua concentração. Dispersões diluídas levam a sistemas isotrópicos em que os cristalitos estão orientados aleatoriamente. Por outro lado, dispersões concentradas levam a sistemas anisotrópicos, em que os cristalitos aparecem como gotas esféricas ou ovais.

Souza Lima e Borsali (2002 e 2004)<sup>[1, 28]</sup> estudaram a estabilidade e o ordenamento de suspensões de *whiskers* utilizando espalhamento de luz dinâmico. Numerosos picos na intensidade de espalhamento de luz foram interpretados como interações eletrostáticas repulsivas entre as partículas. Foi também suposto que o arranjo dos *whiskers* seria cilíndrico ou hexagonal. A adição de sal à suspensão conduziu à destruição dos arranjos e à floculação dos *whiskers*. Para esses autores, isso demonstrou a importância da interação eletrostática entre os *whiskers* de celulose para controle da estabilidade e do arranjo conformativo dessas partículas em suspensão conforme predito por Onsager (1949), citado por Samir *et al.* (2005),<sup>[2]</sup> em que esse autor estudou a ordem e a desordem orientacional dos *whiskers* de celulose em suspensão.

Alternativas como uso de surfactantes,<sup>[2, 27]</sup> uso de dimetilformaldeído<sup>[29]</sup> e a pós-sulfonação dos *whiskers* preparados a partir da hidrólise com ácido clorídrico,<sup>[2]</sup> têm sido estudadas com o objetivo de melhorar a dispersividade dos *whiskers* em suspensão. Alternativas adicionais com o mesmo objetivo também podem ser citadas: oxidação da superfície,<sup>[30, 31]</sup> acilação<sup>[32]</sup> e enxertia (*grafting*) com maleato de polipropileno.<sup>[33]</sup>

A obtenção de suspensões estáveis de *whiskers* de celulose com dimetilformaldeído foi realizada por Samir *et al.* (2004),<sup>[29]</sup> sem a adição de surfactantes ou modificação da superfície, o que permitiu a não utilização de água como solvente. Esses autores concluíram que tal resultado mostra existir a possibilidade de uso de *whiskers* de celulose em

*static repulsion of the whiskers in suspension can be achieved by sulfuric acid hydrolysis due to the natural grafting of sulfate groups onto the whisker surface during this stage. On the other hand, van der Berg et al. (2007)<sup>[14]</sup> reported that cellulose whiskers without surface modification presented strong interactions between particles with notorious difficulty to be redispersed in water. However, these authors obtained for tunicate whiskers isolated with hydrochloric acid stable dispersions with formic acid and with *m*-cresol, without surface treatment.<sup>[14]</sup> According to the authors, these solvents were able to break up the hydrogen bonds formed between the whisker aggregates, achieving dispersions with birefringency, although the particles did not present any surface charges. The presence of birefringency was considered by these authors as a good dispersibility criterion.*

*According to Revol et al. (1994), cited by Souza Lima and Borsali,<sup>[1]</sup> the isotropy and anisotropy of the cellulose whisker dispersion depend on the respective concentration. Diluted dispersions lead to isotropic systems in which the crystallites are randomly oriented. On the other hand, concentrated dispersions lead to anisotropic systems, in which the crystallites appear as spherical or oval drops.*

*Souza Lima and Borsali (2002 and 2004)<sup>[1, 28]</sup> studied the stability and ordering of whisker suspensions by using dynamic light scattering. Numerous peaks in the light scattering intensity were interpreted as repulsive electrostatic interactions between the particles. The whisker arrangement was also supposed to be cylindrical or hexagonal. The addition of salt to the suspension led to arrangement destruction and whisker flocculation. For these authors, this demonstrated the importance of electrostatic interaction between the cellulose whiskers for the control of stability and conformation arrangement of these particles in suspension, as predicted by Onsager (1949), cited by Samir et al. (2005),<sup>[2]</sup> where this author studied the orientational order and disorder of the cellulose whiskers in suspension.*

*Alternatives as the use of surfactants,<sup>[2, 27]</sup> use of dimethylformaldehyde,<sup>[29]</sup> and the postsulfonation of the whiskers prepared by the hydrochloric acid hydrolysis,<sup>[2]</sup> have been studied with the purpose of improving dispersibility of whiskers in suspension. Further alternatives with the same purpose can be also cited: surface oxidation,<sup>[30, 31]</sup> acylation,<sup>[32]</sup> and grafting with polypropylene maleate.<sup>[33]</sup>*

*Stable cellulose whisker suspensions with dimethylformaldehyde were obtained by Samir et al. (2004),<sup>[29]</sup> without adding any surfactants or modifying the surface, which allowed not using water as solvent. These authors concluded that this result shows that there is the possibility of using cellulose whiskers in matrixes*



matrizes com polímeros hidrofóbicos. O uso de surfactantes é o método mais simples para alcançar a estabilidade da dispersão. Entretanto, devido à grande quantidade de surfactante requerida para cobrir a superfície dos nanocristais isolados, esse método pode se tornar economicamente inviável.<sup>[2]</sup>

A dispersão dos *whiskers* foi melhorada com a utilização de surfactante aniônico nas dosagens de 5%, 10% e 20% em peso em estudo efetuado por Bondeson e Oksman (2007).<sup>[27]</sup> Nanocompósitos biodegradáveis foram preparados pelo processo de extrusão utilizando 5% em peso de *whiskers* de celulose em matriz com ácido polilático. Entre as dosagens estudadas, a concentração de 5% de surfactante apresentou melhores resultados. Embora tenha sido observada degradação nas matrizes, a adição de surfactante contribuiu para o aumento da resistência mecânica dos nanocompósitos quando comparada às matrizes sem surfactantes.

A melhoria na dispersão dos *whiskers* pode ser obtida por oxidação tendo TEMPO-NaCl-NaBr (*NaCl/NaBr/2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxil*) como radical controlador resultando em *whiskers* com superfícies altamente carboxiladas, portanto, negativamente carregadas.<sup>[34]</sup>

### CARACTERIZAÇÃO DOS *WHISKERS* DE CELULOSE

Basicamente, em estudos envolvendo *whiskers* de celulose, a caracterização desses nanomateriais é realizada para avaliação de suas características dimensionais, sua carga de superfície, sua cristalinidade, sua estabilidade da suspensão e avaliação de seu desempenho em matriz polimérica.

A caracterização morfológica dos *whiskers* tanto pode ser realizada em suspensão<sup>[1, 19, 28]</sup> quanto em estruturas de matrizes *whiskers*/polímero,<sup>[13, 16, 26]</sup> sendo que essas nanopartículas em matrizes também podem ser avaliadas em testes de desempenho.<sup>[12, 35, 36]</sup> Comentários sobre a confecção de matrizes ou filmes *whiskers*/polímero serão vistos posteriormente.

Para a caracterização morfológica, as técnicas de espalhamento de luz<sup>[19, 28]</sup> e de microscopia<sup>[13, 16, 26]</sup> são reportadas na literatura. Os comportamentos estático e dinâmico dos *whiskers* em suspensão também foram avaliados com as técnicas de espalhamento de luz.<sup>[28]</sup>

A densidade de carga dos *whiskers* de celulose pode ser realizada com a técnica de titulometria condutimétrica.<sup>[16, 37]</sup> Para o parâmetro cristalinidade, a técnica de difratometria de raios-X é a normalmente utilizada.<sup>[2, 17, 18, 38]</sup>

Em suspensão, os *whiskers* de celulose apresentam tendência em se alinharem devido a sua elevada rigidez e elevada relação comprimento/diâmetro. Essa tendência causa a birrefringência da dispersão e pode ser visualizada diretamente através de polarizadores.<sup>[14]</sup>

Na avaliação de desempenho, as técnicas de calorimetria diferencial exploratória para análise térmica<sup>[12, 35, 36]</sup> e de análise dinâmico-mecânica para ensaios de resistência

*with hydrophobic polymers. The use of surfactants is the simplest method to achieve dispersion stability. However, due to the large amount of surfactant required to cover the isolated nanocrystal surface, this method may become economically unviable.<sup>[2]</sup>*

*The whisker dispersion was improved by using anionic surfactant in the dosages of 5%, 10%, and 20% in weight, in a study conducted by Bondeson and Oksman (2007).<sup>[27]</sup> Biodegradable nanocomposites were prepared by the extrusion process, using 5% in weight of cellulose whiskers in a matrix with polylactic acid. Among the studied dosages, the 5% surfactant concentration presented the best results. Though degrading has been observed in the matrixes, the addition of surfactant contributed to increase the mechanical nanocomposite resistance, as compared to the matrixes without surfactants.*

*Improvement in whisker dispersion can be obtained by oxidation, having TIME-NaCl-NaBr (*NaCl/NaBr/2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl*) as controlling radical, resulting in whisker surfaces with high content of carboxyl groups, and therefore, negatively charged.<sup>[34]</sup>*

### CELLULOSE WHISKER CHARACTERIZATION

*Basically, in studies involving cellulose whiskers, the characterization of these nanomaterials is carried out to evaluate their dimensional characteristics, their surface charge, their crystallinity, their suspension stability, and their performance in a polymeric matrix.*

*The morphological whisker characterization can be carried out in both suspension<sup>[1, 19, 28]</sup> and whiskers/polymer matrix structures,<sup>[13, 16, 26]</sup> these nanoparticles in matrixes also allowing evaluation by means of performance tests.<sup>[12, 35, 36]</sup> Comments about whiskers/polymer matrix or film preparation will be made later.*

*For morphological characterization, light scattering<sup>[19, 28]</sup> and microscopy techniques<sup>[13, 16, 26]</sup> are reported in the literature. The static and dynamic behaviors of the whiskers in suspension were also evaluated by the light scattering techniques.<sup>[28]</sup>*

*Cellulose whisker charge density evaluation can be carried out by the conductimetric titration technique.<sup>[16, 37]</sup> For the crystallinity parameter, the X-ray diffractometry technique is that normally used.<sup>[2, 17, 18, 38]</sup>*

*In suspension, cellulose whiskers tend to align, due to their high stiffness and high length/diameter ratio. This tendency causes the dispersion birefringency and can be directly visualized by means of polarizers.<sup>[14]</sup>*

*The differential scanning calorimetry technique for thermal analysis,<sup>[12, 35, 36]</sup> and that of dynamic-mechanical analysis for mechanical resistance tests,<sup>[12, 17, 35, 36]</sup> are*



mecânica [12, 17, 35, 36] são normalmente utilizadas. Por outro lado, a resistência à água é medida através da técnica de ângulo de contato.[12, 17, 35, 36]

As técnicas de laboratório e respectivos parâmetros para caracterização e estado físico da amostra para avaliação dos whiskers de celulose encontrados na literatura consultada estão sumarizadas na Tabela 5.

normally used in the performance evaluation. On the other hand, water resistance is measured by means of the angle of contact technique.[12, 17, 35, 36]

The laboratory techniques and respective parameters for characterization and physical state of the sample for evaluation of the cellulose whiskers, found in the consulted literature, are summarized in Table 5.

**Tabela 5. Técnicas laboratoriais e respectivos parâmetros para caracterização de whiskers de celulose**

**Table 5. Laboratory techniques and respective parameters for cellulose whisker characterization**

<b>Técnica* / Technique*</b>	<b>Parâmetro / Parameter</b>	<b>Estado físico / Physical state</b>	<b>Referência / Reference</b>
DLS / DLS	Avaliação morfológica / Morphological evaluation	Suspensão / Suspension	[19]
TEM, AFM e WAXS TEM, AFM, and WAXS	Dimensões morfológicas: forma e distribuição de tamanho Morphological dimensions: shape and size distribution	Matriz Matrix	[13]
SAXS / SAXS	Avaliação morfológica / Morphological evaluation	Suspensão / Suspension	[13]
AFM / AFM	Distribuição de tamanho Size distribution	Suspensão seca sobre substrato/Matriz Dry suspension on substrate/Matrix	[16]
CP/MAS/NMR CP/MAS/NMR	Presença de regiões cristalinas e amorfas Presence of crystalline and amorphous regions	Matéria prima/Matriz Raw material/Matrix	[2]
FTIR, NMR e difração de raios-X FTIR, NMR and X-ray diffraction	Quantificação celulose nativa, $I_{\alpha}$ e $I_{\beta}$ Quantification of native cellulose, $I_{\alpha}$ and $I_{\beta}$	Matéria prima Raw material	[2]
Difração de raios-X X-ray diffraction	Cristalinidade Crystallinity	Matriz e na suspensão após secagem Matrix and in the suspension after drying	[17], [18]
Titulação condutimétrica Conductimetric titration	Densidade de carga Charge density	Suspensão Suspension	[16, 22]
DLS DLS	Arranjo dos whiskers em dispersão Whisker arrangement in dispersion	Suspensão Suspension	[1, 28]
DLS e WAXS DLS and WAXS	Conformação dos whiskers Whisker conformation	Suspensão e matriz Suspension and matrix	[17]
DLS e SLS DLS and SLS	Comportamento dinâmico e estático da dispersão Dynamic and static behavior of the dispersion	Suspensão Suspension	[1]
Polarizadores / Polarizers	Birrefringência / Birefringency	Suspensão / Suspension	[1, 14]
TEM / TEM	Dispersividade / Dispersibility	Matriz polimérica / Polymeric matrix	[14]
Ângulo de contato Angle of contact	Hidrofobicidade de filmes Film hydrophobicity	Matriz polimérica Polymeric matrix	[12, 17, 35, 36]
DMA DMA	Análise de resistência mecânica Analysis of mechanical resistance	Matriz polimérica Polymeric matrix	[12, 17, 35, 36]
AFM, TEM e SEM AFM, TEM e SEM	Análise estrutural dos whiskers e análise de superfície de filmes Structural analysis of whiskers and analysis of film surface	Matriz polimérica Polymeric matrix	[26]
AFM e XPS AFM and XPS	Avaliação da rugosidade de filmes finos de whiskers e da composição química da superfície, respectivamente. Evaluation of thin whisker film roughness and of the chemical surface composition, respectively.	Matriz polimérica Polymeric matrix	[18]
AFM e SEM AFM and SEM	Uniformidade da superfície de camada/filmes Layer/film surface uniformity	Filme multicamada Multilayer film	[21]
Elipsometria Ellipsometry	Espessura da camada/filme Layer/film thickness	Filme multicamada Multilayer film	[21]
SEM SEM	Distribuição e orientação dos whiskers Whisker distribution and orientation	Matrizes poliméricas Polymeric matrixes	[2, 26]
DSC / DSC	Resistência térmica / Thermal resistance	Matrizes poliméricas / Polymeric matrixes	[12, 35, 36]

\*DLS (Dynamic Light Scattering); SLS (Static Light Scattering); TEM (Transmission Electron Microscopy); AFM (Atomic Force Microscopy); WAXS (Wide Angle X-ray Scattering); SAXS (Small Angle X-ray Scattering); CP/MAS/NMR (Cross-Polarization Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy); FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy); DMA (Dynamic Mechanical Analysis); DSC (Differential Scanning Calorimeter); XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) e SEM (Scanning Electron Microscopy)

## MATRIZES WHISKERS/POLÍMEROS

A confecção de matrizes *whiskers*/polímeros é tema de várias linhas de pesquisas. Alguns estudos que utilizaram os *whiskers* de celulose como partículas de alto desempenho podem ser citados: indústria de plástico,<sup>[12, 33]</sup> PVC,<sup>[39]</sup> em matriz com outros polímeros naturais<sup>[35, 40, 41]</sup> e na preparação de filmes finos.<sup>[4, 17, 18, 42]</sup>

Na confecção de filmes, a técnica *casting* é normalmente a mais empregada.<sup>[2, 35]</sup> Outras técnicas que também foram mencionadas na literatura consultada são: a eletrodeposição do material em superfícies planas;<sup>[43-47]</sup> a de deposição em camadas<sup>[21]</sup> e a prensagem a quente ou extrusão da mistura.<sup>[2]</sup> Boa descrição sobre o procedimento de preparação desses filmes com matriz *whiskers*/polímero utilizando a técnica *casting* pode ser encontrada no trabalho de Samir *et al.* (2005).<sup>[2]</sup>

A técnica de deposição de camadas foi descrita com detalhe por Podsiadlo *et al.* (2005).<sup>[21]</sup> Esses autores utilizaram a técnica de camada por camada, conhecida na literatura como montagem camada por camada (*Layer-by-layer assembly*). Basicamente, intercalaram camadas de espessuras finas de cloreto de dialil-dimetil-amônio, densidade de carga positiva, com suspensão de *whiskers* de celulose, procedentes de papel de filtro, densidade de carga negativa. Jean *et al.* (2008)<sup>[20]</sup> também utilizaram a técnica de montagem em multicamada intercalando *whiskers* de algodão com polímero.

Na elaboração de filmes é importante a compatibilização do meio de dispersão dos *whiskers* com o polímero que será empregado na confecção da matriz. A água é o meio de dispersão mais usual, entretanto seu uso fica restrito às matrizes com polímeros hidrossolúveis. Para contornar essa limitação, Samir *et al.* (2005)<sup>[2]</sup> reportaram duas alternativas: (1) uso de polímero que pode ser disperso em água, por exemplo, o látex, permitindo a utilização conjunta com polímeros hidrofóbicos, e (2) dispersão dos *whiskers* em solventes orgânicos. O uso de látex, polímero solúvel em água, como alternativa para utilização conjunta com polímeros hidrofóbicos também foi reportado por Dufresne (2003).<sup>[23]</sup>

Com o objetivo de obter superfícies modelo de celulose cristalina I, Edgar e Gray<sup>[18]</sup> produziram filmes finos com *whiskers* de celulose de algumas fontes de fibra de polpa: celulose de conífera para dissolução e papel de filtro. Conseguiram baixa rugosidade e superfície densamente revestida com *whiskers* de celulose. Posteriormente, em trabalho realizado por Habibi *et al.* (2007),<sup>[4]</sup> filmes modelos foram produzidos com *whiskers* de celulose de rami e de tunicados pela técnica de Langmuir-Blodgett.

## AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO DOS WHISKERS DE CELULOSE

O efeito das características de superfícies e de dispersão de *whiskers* usados como material de reforço em matriz com polipropileno foi investigado por Ljungberg *et*

## WHISKER/POLYMER MATRIXES

*The preparation of whisker/polymer matrixes is the theme of several lines of research. Some studies that used cellulose whiskers as high-performance particles can be cited: plastic industry,<sup>[12, 33]</sup> PVC,<sup>[39]</sup> in matrix with other natural polymers<sup>[35, 40, 41]</sup> and in thin film preparation.<sup>[4, 17, 18, 42]</sup>*

*In film preparation, the casting technique is normally the most used one.<sup>[2, 35]</sup> Other techniques that have also been mentioned in the consulted literature are as follows: electrodeposition of the material onto flat surfaces;<sup>[43-47]</sup> layer-by-layer assembly<sup>[21]</sup> and hot pressing or extrusion of the mixture.<sup>[2]</sup> A good description of the procedure for preparing these films with whisker/polymer matrix by using the casting technique can be found in the work by Samir *et al.* (2005).<sup>[2]</sup>*

*The layer-by-layer assembly technique was described in detail by Podsiadlo *et al.* (2005).<sup>[21]</sup> Basically, they intercalated thin thickness layers of diallyl-dimethyl-ammonium chloride, positive charge density, with suspension of cellulose whiskers, coming from filter paper, negative charge density. Jean *et al.* (2008)<sup>[20]</sup> also used the multilayer assembly technique, intercalating cotton whiskers with polymer.*

*When working out films, it is important to make the whisker dispersion medium compatible with the polymer that will be used for matrix preparation. Water is the most usual dispersion medium, but its use is restricted to the matrixes with water-soluble polymers. To bypass this limitation, Samir *et al.* (2005)<sup>[2]</sup> reported two alternatives: (1) use of a polymer that can be dispersed in water, as, e.g., latex, allowing joint utilization with hydrophobic polymers, and (2) whisker dispersion in organic solvents. The use of latex, a water-soluble polymer, as an alternative for joint utilization with hydrophobic polymers was also reported by Dufresne (2003).<sup>[23]</sup>*

*With the purpose of obtaining model surfaces of crystalline cellulose I, Edgar and Gray (2003)<sup>[18]</sup> produced thin films with cellulose whiskers from some pulp fiber sources: softwood pulp for dissolution and filter paper. They achieved low roughness and a densely cellulose whisker coated surface. Later, in a work performed by Habibi *et al.* (2007),<sup>[4]</sup> model films were produced with ramie and tunicate cellulose whiskers by the Langmuir-Blodgett technique.*

## CELLULOSE WHISKER PERFORMANCE EVALUATION

*The effect of surface and dispersion characteristics of the whiskers used as reinforcement material in a matrix with polypropylene was investigated by Ljungberg *et**

al. (2005)<sup>[33]</sup>. Os *whiskers* de tunicados foram utilizados de três alternativas diferentes, com superfícies e características de dispersão variadas: agregados e sem tratamento superficial; agregados com inserção de maleato de polipropileno na superfície; e individualizados e dispersos com surfactante. Os filmes com as duas primeiras alternativas se apresentaram opacos, enquanto que o filme com surfactante se apresentou transparente. Este fato foi explicado por esses autores pela presença de agregados nos dois primeiros e a sua ausência no último, avaliados pela técnica de SEM. Os filmes confeccionados com agregados de *whiskers* apresentaram resistência mais baixa comparando aos *whiskers* individualizados. Esses autores observaram que a qualidade de dispersão dos *whiskers* é um aspecto importante e que afeta a qualidade do filme.

Os três estudos a seguir, relativamente recentes, trataram basicamente da avaliação da concentração de *whiskers* de celulose como compósitos em matriz de reforço com polímero termoplástico,<sup>[12, 35, 36]</sup> seguindo a mesma idéia já proposta por Favier *et al.* (1995).<sup>[41]</sup>

Em 2005, Lu *et al.*<sup>[12]</sup> estudaram o efeito da concentração de *whiskers* de línter de algodão em filmes de matriz glicerol-amido plastizado nas características de resistências térmica, mecânica e à água. Concentrações de *whiskers* variando de 0% a 30% foram usadas na confecção dos filmes. Os filmes reforçados com *whiskers* apresentaram as seguintes características: resistência aumentou de 2,5 para 7,8 MPa, e o módulo de Young aumentou de 36 para 301 MPa. Aumento da resistência dos filmes a água também foi observado.

Um ano depois, 2006, Wang *et al.*<sup>[36]</sup> fizeram o mesmo estudo com línter de algodão em filmes com matriz glicerol-proteína de soja termoplástica nas características de resistências térmica, mecânica e à água. Estes autores encontraram que a resistência do filme passou de 5,8 MPa (0% de *whiskers*) para 8,1 MPa (30%). Para o módulo de Young, estes autores encontraram um aumento de 44,7 MPa para 133,2 MPa para as mesmas concentrações. A resistência a água também foi aumentada com o aumento da concentração dos *whiskers* nos filmes.

Recentemente, em 2008, Cao *et al.*<sup>[35]</sup> encontraram tendência semelhante para filmes com *whiskers* de fibras de cânhamo como material de reforço em matriz com amido termoplástico. Os filmes foram confeccionados com o objetivo de avaliar suas propriedades térmicas, de resistência e higroscopicidade. Filmes mais hidrofóbicos, com maior cristalinidade, foram apresentados por aquelas matrizes com maiores concentrações de *whiskers* em sua composição. A resistência aumentou de 3,9 MPa para 11,5 MPa quando o teor de *whiskers* passou de 0% para 30% em peso. Para as mesmas concentrações de *whiskers*, o módulo de Young passou de 31,9 MPa para 823,9 MPa,

(2005)<sup>[33]</sup>. *The tunicate whiskers were used from three different alternatives, with varied surfaces and dispersion characteristics: aggregates and without surface treatment; aggregates with insertion of polypropylene maleate into the surface, and individualized and dispersed with surfactant. The films of the first two alternatives showed to be opaque, while the film with surfactant showed to be transparent. This fact was explained by these authors by the presence of aggregates in the first two films, and the absence in the last one, evaluated by SEM technique. The films prepared with whisker aggregates presented lower resistance, as compared to the individualized whiskers. These authors observed that the quality of whisker dispersion is an important aspect, which affects the quality of the film.*

*The three following relatively recent studies basically dealt with the evaluation of the concentration of cellulose whiskers as composites in a reinforcement matrix with thermoplastic polymer,<sup>[12, 35, 36]</sup> following the same idea already suggested by Favier *et al.* (1995).<sup>[41]</sup>*

*In 2005, Lu *et al.*<sup>[12]</sup> have studied the effect of the concentration of cotton linter whiskers in films of plasticized glycerol-starch matrix on the characteristics of thermal, mechanical and water resistance. Concentrations of whiskers ranging from 0% to 30% were used to prepare the films. The whisker reinforced films presented the following characteristics: the resistance increased from 2.5 to 7.8 MPa, and the Young's modulus from 36 to 301 MPa. An increase in film resistance to water was also observed.*

*One year later, in 2006, Wang *et al.*<sup>[36]</sup> have carried out the same study with cotton linter in films with glycerol-thermoplastic soy protein matrix on the characteristics of thermal, mechanical, and water resistance. These authors found out that the film resistance increased from 5.8 MPa (0% of whiskers) to 8.1 MPa (30%). For the Young's modulus, these authors found an increase from 44.7 MPa to 133.2 MPa for the same concentrations. Water resistance also increased as a function of the increase in concentration of whiskers in the films.*

*Recently, in 2008, Cao *et al.*<sup>[35]</sup> have come across a similar tendency for films with hemp fiber whiskers as reinforcement material in a matrix with thermoplastic starch. The films were prepared with the purpose of evaluating their thermal properties, as well as those of resistance and hygrosopicity. More hydrophobic films, with higher crystallinity, were presented by those matrixes with higher concentrations of whiskers in their composition. The resistance increased from 3.9 MPa to 11.5 MPa when the whisker content increased from 0% to 30% in weight. For the same concentrations of whiskers, Young's modulus increased from 31.9 MPa to*



**Tabela 6.** Características de filmes de *whiskers* em matrizes poliméricas / **Table 6.** Characteristics of whisker films in polymeric matrixes

<i>Whiskers Fonte</i> <i>Whiskers Source</i>	<b>Matriz polimérica</b> <i>Polymeric matrix</i>	<b>Resistência mecânica, MPa</b> <b>Concentração <i>whiskers</i>, %</b> <i>Mechanical resistance, MPa</i> <i>Concentration of whiskers, %</i>		<b>Módulo de Young, MPa</b> <b>Conc. <i>whiskers</i>, %</b> <i>Young's modulus, MPa</i> <i>Conc. of whiskers, %</i>		<b>Resistência a água</b> <i>Water resistance</i>	<b>Referência</b> <i>Reference</i>
		<b>0%</b>	<b>30%</b>	<b>0%</b>	<b>30%</b>		
Línter <i>Linter</i>	Glicerol-amido plastizado <i>Glycerol plasticized starch</i>	2,5	7,8	36	301	Aumentou <i>Increased</i>	[12]
Línter <i>Linter</i>	Glicerol-proteína plastizada <i>Glycerol plasticized soy protein</i>	5,8	8,1	44,7	133,2	Aumentou <i>Increased</i>	[36]
Cânhamo <i>Hemp</i>	Glicerol-amido termoplástico <i>Glycerol thermoplastic starch</i>	3,9	11,5	31,9	823,9	Aumentou <i>Increased</i>	[35]

respectivamente. A Tabela 6 mostra um resumo dos resultados dos três últimos.<sup>[12, 35, 36]</sup>

### APLICAÇÃO DOS *WHISKERS* DE CELULOSE

O interesse por nanomateriais não se deve apenas à melhoria das propriedades de desempenho de matrizes, mas também vislumbra o desenvolvimento de novos produtos utilizando-os como material de reforço. Segundo Dufresne (2002),<sup>[25]</sup> além das excelentes propriedades mecânicas apresentadas pelos *whiskers* de celulose em relação a outras nanopartículas, a vantagem de apresentarem elevada superfície específica por peso de material os tornam altamente atrativos quando são considerados os fenômenos de interface sólido-líquido.<sup>[23]</sup>

O interesse por *whiskers* de celulose vem crescendo nos últimos anos, o que pode ser comprovado pelo aumento do número de trabalhos publicados sobre o assunto. Entretanto, não há ainda uma aplicação industrial desse material. Provavelmente devido à necessidade de contornar certos fatores e aprofundar o conhecimento sobre o seu comportamento. Pontos principais a serem contornados segundo a literatura consultada são:

A celulose é altamente higroscópica, pode inchar e variar suas dimensões, o que poderia afetar as propriedades mecânicas das matrizes contendo esses nanomateriais. Segundo Samir *et al.* (2005),<sup>[2]</sup> esse fator pode ser contornado com a hidrofobização dos *whiskers* através do encapsulamento numa matriz de polímero hidrofóbico;

Tendência à aglomeração, o que pode ser contornado com a modificação de sua superfície;

Limitação como material de reforço em matriz com polímero termoplástico, como polietileno, polipropileno, cloreto de polivinila e poliestireno;<sup>[2, 3]</sup>

Suspensões aquosas de *whiskers* não são compatíveis com a grande maioria dos polímeros utilizados como matrizes, devido esses polímeros serem insolúveis em água, o que dificulta as interações na formação dos nanocompósitos. Entre as alternativas empregadas para contornar esta situação estão: (1) a utilização de um

823.9 MPa, respectively. Table 6 summarizes the results of the last three studies.<sup>[12, 35, 36]</sup>

### APPLICATION OF CELLULOSE *WHISKERS*

The interest in nanomaterials is not only due to the improvement in the performance properties of matrixes, but also contemplates the development of new products, using them as reinforcement material. According to Dufresne (2002),<sup>[25]</sup> in addition to the excellent mechanical properties presented by cellulose whiskers, as compared to other nanoparticles, the advantage of presenting high specific surface per material weight render them highly attractive when the solid-liquid interface phenomena are considered.<sup>[23]</sup>

The interest in cellulose whiskers has been growing in the last years, which can be demonstrated by the increase in the number of works published on the subject. However, up to now there is no industrial application of this material, probably due to the need to bypass certain factors and deepen the knowledge about its behavior. According to the consulted literature, the main points to be bypassed are as follows:

Cellulose is highly hygroscopic, it may swell and its dimensions may vary, which might affect the mechanical properties of the matrixes containing these nanomaterials. According to Samir *et al.* (2005),<sup>[2]</sup> this factor can be bypassed by whisker hydrophobization, by encapsulating them in a matrix of hydrophobic polymer;

Tendency towards agglomeration, which can be bypassed by modifying their surface;

Limitation as reinforcement material in matrixes with thermoplastic polymer, such as polyethylene, polypropylene, polyvinyl chloride, and polystyrene;<sup>[2, 3]</sup>

Aqueous whisker suspensions are not compatible with the overwhelming majority of polymers used as matrixes, due to the fact that these polymers are water-insoluble, which makes interactions in nanocomposite formation more difficult. Among the alternatives employed to bypass this situation, the following can be



polímero mediador que permita simultaneamente as interações entre nanopartículas e polímero na matriz; (2) modificação química da superfície dos *whiskers* elevando a sua hidrofobicidade, como, por exemplo, a inserção de cadeias químicas na superfície, procedimento conhecido na literatura como funcionalização de superfície; e (3) a utilização de surfactantes de forma a facilitar a dispersão dos *whiskers* em solventes orgânicos.

Segundo Samir *et al.* (2005),<sup>[2]</sup> os *whiskers* de celulose têm potencial de aplicação industrial. Esses autores citam dois campos de aplicação: (1) para aplicações ópticas em papéis de segurança e (2) para melhoria da resistência mecânica de filmes polieletrólitos de baixa espessura em baterias de lítio. O trabalho de Hubbe e Rojas (2008) cita outras possibilidades de aplicação de *whiskers* de celulose, entre as quais uso no campo da medicina.<sup>[48]</sup>

### COMENTÁRIOS FINAIS

A literatura consultada permitiu concluir que ainda há caminho a ser trilhado ao considerar a aplicação industrial dos *whiskers* de celulose. Os *whiskers* de celulose têm potencial de aplicação industrial após contornar alguns fatores e apresentam vantagens em relação a outros materiais: não necessitam serem sintetizados; existem na natureza de forma abundante, uma vez que estão em todas as fibras celulósicas, e provêm de fontes renováveis.

O isolamento dessas nanopartículas é realizado por hidrólise com ácidos fortes e ainda em escala de laboratório. Alguns fatores devem ser contornados para uma eventual aplicação industrial.

Existe um potencial de uso em matrizes poliméricas com a finalidade de melhorar propriedades dessas matrizes, especialmente sua resistência mecânica.

Este trabalho é uma compilação das pesquisas recentes sobre *whiskers* de celulose e teve como foco apresentar de forma prática os elementos essenciais referentes à origem, ao isolamento e à caracterização de *whiskers* de celulose como contribuição para pesquisas futuras. ▲

*cited: (1) utilization of a mediatory polymer simultaneously allowing interactions between nanoparticles and polymer in the matrix; (2) chemical whisker surface modification, so as to increase their hydrophobicity, as, e.g., grafting of chemical chains into the surface, a procedure known in the literature as surface functionalization; and (3) utilization of surfactants so as to facilitate whisker dispersion in organic solvents.*

*According to Samir et al. (2005),<sup>[2]</sup> cellulose whiskers have the potential for industrial application. These authors cite two fields of application: (1) for optical applications in security papers, and (2) to improve the mechanical resistance of low-thickness polyelectrolyte films in lithium cells. Hubbe and Rojas's work (2008) cites other possibilities of cellulose whisker application, among which their use in medicine.<sup>[48]</sup>*

### FINAL COMMENTS

*The consulted literature allowed concluding that there is still a path to tread when considering the industrial application of cellulose whiskers. Cellulose whiskers have the potential for industrial application after bypassing some factors, and present advantages as compared to other materials: it is not necessary to synthesize them; they exist abundantly in nature, since they are in all cellulosic fibers, and come from renewable sources.*

*The isolation of these nanoparticles is carried out by strong acid hydrolysis, and still on a laboratory scale. Some factors must be bypassed for a contingent industrial application.*

*There is the potential for use in polymeric matrixes, with the purpose of improving the properties of these matrixes, especially their mechanical resistance.*

*The present work is a compilation of recent research on cellulose whiskers and is focused on presenting in a practical way the essential elements concerning origin, isolation, and characterization of cellulose whiskers, meant as a contribution to future research. ▲*

### REFERÊNCIAS / REFERENCES

1. Souza Lima, M.M., Borsali, R. (2004): *Rodlike Cellulose Microcrystals: Structure, Properties, and Applications*. Macromol. Rapid Commun. 25: 771-787.
2. Samir, M.A.S.A., Alloin, F., Dufresne, A. (2005): *Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field*. Biomacromolecules. 6: 612-626.
3. Eichhorn, S.J., Baillie, C. A., Zafeiropoulos, N., Mwaikambo, L. Y., Ansell, M. P., Dufresne, A., Entwistle, K. M., Herrera-Franco, G. C., Escamilla, P. J., Groom, L., Hughes, M., Hill, C., Rials, T. G., Wild, P. M., (2001): *Review - Current international research into cellulosic fibres and composites*. Journal of Materials Science. 36: 2107-2131.
4. Habibi, Y., Foulon, L., Aguié-Béghin, V., Molinari, M., Douillard, R. (2007): *Langmuir-Blodgett films of cellulose nanocrystals: Preparation and characterization*. Journal of Colloid and Interface Science. 316: 388-397.
5. Tanem, B.S.T., Oksman, K. *Investigation of the structure of cellulose whiskers and its nanocomposites by TEM, SEM, AFM and X-ray diffraction*. In: 8th Int. Conference on WPC. Madison, May 2005.

6. Klemm, D., Schmauder, H.-P., Heinze, T., ed. *Biopolymers. Cellulose*, ed. E. Vandamme, Beats, S. D., Steinbuchel, A. Vol. 6. 2002, Wiley-VCH: Weinheim. 275-319.
7. Browing, B.L., ed. *The chemistry of cellulose and wood*. ed. Interscience. 1963: New York. 689p.
8. Krässig, H.A., ed. *Cellulose: Structure, Accessibility and Reactivity*. 1993, Gordon and Breach Science Publishers: Yverdon, Switzerland. 376p.
9. Teixeira, E.M., *Utilização de amido de mandioca na preparação de novos materiais termoplásticos*, in *Instituto de Química de São Carlos*. 2007, Universidade de São Paulo: São Carlos. 201p.
10. Dufresne, A., Dupeyre, D., Vignon, M.R. (2000): *Cellulose Microfibrils from Potato Tuber Cells: Processing and Characterization of Starch–Cellulose Microfibril Composites*. *Journal of Applied Polymer Science*. 76: 2080-2092.
11. Cherian, B.M., Pothan, L. A., Nguyen-Chung, T., Mennig, G., Kottaisamy, M., Thomas, S. (2008): *A Novel Method for the Synthesis of Cellulose Nanofibril Whiskers from Banana Fibers and Characterization*. *J. Agric. Food Chem.* 56(14).
12. Lu, Y., Weng, L., Cao, X. (2005): *Biocomposites of Plasticized Starch Reinforced with Cellulose Crystallites from Cottonseed Linter*. *Macromol. Biosci.* 5: 1101-1107.
13. Elazzouzi-Hafraoui, S., Nishiyama, Y., Putaux, J.-L., Heux, L., Dubreuil, F., Rochas, C. (2008): *The Shape and Size Distribution of Crystalline Nanoparticles Prepared by Acid Hydrolysis of Native Cellulose*. *Biomacromolecules*. 9: 57-65.
14. van den Berg, O., Capadona, J. R., Weder, C. (2007): *Preparation of Homogeneous Dispersions of Tunicate Cellulose Whiskers in Organic Solvents*. *Biomacromolecules*. 8: 1353-1357.
15. Rosa, M.F., Medeiros, E. S., Malmonge, J. A., Wood, D. F., Mattoso, L. H. C., Orts, W. J., Imam, S.H. *Extração e caracterização de whiskers de fibra de côco*. 2008.
16. Beck-Candanedo, S., Roman, M., Gray, D. G. (2005): *Effect of Reaction Conditions on the Properties and Behavior of Wood Cellulose Nanocrystal Suspensions*. *Biomacromolecules*. 6: 1048-1054.
17. Habibi, y., Dufresne, A. (2008): *Highly Filled Bionanocomposites from Functionalized Polysaccharide Nanocrystals*. *Biomacromolecules*. 9: 1974-1980.
18. Edgar, C.D., Gray, D. G. (2003): *Smooth model cellulose I surfaces from nanocrystal suspensions*. *Cellulose*. 10: 299-306.
19. Braun, B., Dorgan, J.R., Chandler, J.P., *Cellulosic Nanowhiskers. Theory and Application of Light Scattering from Polydisperse Spheroids in the Rayleigh-Gans-Debye Regime*. *Biomacromolecules*, 2008. 9(4): 1525-1263.
20. Jean, B., Dubreuil, F., Heux, L., Cousin, F., *Structural Details of Cellulose Nanocrystals/Polyelectrolytes Multilayers Probed by Neutron Reflectivity and AFM*. *Langmuir*, 2008. 24: 3452-3458.
21. Podsiadlo, P., Choi, S.-Y., Shim, B., Lee, J., Cuddihy, M., Kotov, N. A. (2005): *Molecularly Engineered Nanocomposites: Layer-by-Layer Assembly of Cellulose Nanocrystals*. *Biomacromolecules*. 6: 2914-2918.
22. Araki, J., Wada, M., Kuga, S., Okano, T. (1998): *Flow properties of microcrystalline cellulose suspension prepared by acid treatment of native cellulose*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 142: 75-82.
23. Dufresne, A. (2003): *Interfacial phenomena in nanocomposites based on polysaccharide nanocrystals*. *Composite Interfaces*. 10(4-5): 369-387.
24. Dong, X.M., Revol, J.-F., Gray, D. (1998): *Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose*. *Cellulose*. 5: 19-32.
25. Dufresne, A., Paillet, M., Putaux, J. L., Canet, R., Carmona, F., Delhaes, P., Cui, S. (2002): *Processing and characterization of carbon nanotube/poly(styrene-co-butyl acrylate) nanocomposites*. *Journal of Materials Science*. 37: 3015-3023.
26. Kvien, I., Tanem, B. S., Oksman, K. (2005): *Characterization of Cellulose Whiskers and Their Nanocomposites by Atomic Force and Electron Microscopy*. *Biomacromolecules*. 6: 3160-3165.

27. Bondeson, D., Oksman, K. (2007): *Dispersion and characteristics of surfactant modified cellulose whiskers nanocomposites*. Composite Interfaces. 14(7-9): 617-630.
28. Souza Lima, M.M., Borsali, R. (2002): *Static and dynamic light scattering from polyelectrolyte microcrystal cellulose*. Langmuir. 18: 992-996.
29. Samir, M.A.S.A., Alloin, F., Sanchez, J.-Y., Kissi, N. E., Dufresne, A. (2004): *Preparation of Cellulose Whiskers Reinforced Nanocomposites from an Organic Medium Suspension*. Macromolecules. 37: 1386-1393.
30. Araki, J., Wada, M., Kuga, S. (2001): *Steric Stabilization of a Cellulose Microcrystal Suspension by Poly(ethylene glycol) Grafting*. Langmuir. 17: 21-27.
31. Isogai, A., Katoakira, Y. (1998): *Preparation of polyuronic acid from cellulose by TEMPO-mediated oxidation*. Cellulose. 5: 153-164.
32. Yuan, H., Nishiyama, Y., Wada, M., Kuga, S. (2006): *Surface Acylation of Cellulose Whiskers by Drying Aqueous Emulsion*. Biomacromolecules. 7: 696-700.
33. Ljungberg, N., Bonini, C., Bortolussi, F., Boisson, C., Heux, L., Cavaille', J. Y. (2005): *New Nanocomposite Materials Reinforced with Cellulose Whiskers in Atactic Polypropylene: Effect of Surface and Dispersion Characteristics*. Biomacromolecules. 6: 2732-2739.
34. Saito, T., Nishiyama, Y., Putaux, J.-L., Vignon, M., Isogai, A. (2006): *Homogeneous Suspensions of Individualized Microfibrils from TEMPO-Catalyzed Oxidation of Native Cellulose*. Biomacromolecules. 7(6): 1687-1691.
35. Cao, X., Chen, Y., Chang, P. R., Stumborg, M., Huneault, M. A. (2008): *Green Composites Reinforced with Hemp Nanocrystals in Plasticized Starch*. Journal of Applied Polymer Science. 109: 3804-3810.
36. Wang, Y., Cao, X., Zhang, L. (2006): *Effects of Cellulose Whiskers on Properties of Soy Protein Thermoplastics*. Macromol. Biosci. 6: 524-531.
37. Dong, X.M., Kimura, T., Revol, J.-F., Gray, D. G. (1996): *Effects of Ionic Strength on the Isotropic-Chiral Nematic Phase Transition of Suspensions of Cellulose Crystallites*. Langmuir. 12: 2076-2082.
38. Conners, T.E., Banerjee, S., ed. *Surface analysis of paper*. 1995. 346p.
39. Chazeau, L., Cavaille', J. Y., Perez, J. (2000): *Plasticized PVC Reinforced with Cellulose Whiskers. II. Plastic Behavior*. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics. 38: 383-392.
40. Cao, X., Dong, H., Li, C. M. (2007): *New Nanocomposite Materials Reinforced with Flax Cellulose Nanocrystals in Waterborne Polyurethane*. Biomacromolecules. 8: 899-904.
41. Favier, V., Chanzy, H., Cavaille, J.Y. (1995): *Polymer Nanocomposites Reinforced by Cellulose Whiskers*. Macromolecules. 28: 6365-6367.
42. Hoeger, I., Habibi, Y., Kelley, S., Rojas, O., *Langmuir-Schaffer thin films of cellulose nanocrystals and their interfacial behavior*, In *The 237th ACS National Meeting*: Salt Lake City, UT. April 2009.
43. Cao, X., Vicens, M., Magalhaes, W., Lobo, E., Lucia, L. *Cellulose nanocrystals as fillers for electrospun PCL nanocomposite scaffolds*. In *The 237th ACS National Meeting*. Salt Lake City, UT. April 2009.
44. Magalhaes, W., Cao, X., Lucia, L. *Micrometer and submicrometer fibers from co-electrospinning technique*. In *The 237th ACS National Meeting*. Salt Lake City, UT. April 2009.
45. Peresin, M.S., Zoppe, J., Habibi, Y., Rojas, O. *Electrospun nanocomposites of cellulose nanocrystals in poly(caprolactone) and poly(vinyl alcohol) for various applications*. In *The 237th ACS National Meeting*. Salt Lake City, UT. April 2009.
46. Zoppe, J., Habibi, Y., Efimenko, K., Genzer, J., Rojas, O. *ATRP modification of nanocellulose substrates*. In *The 237th ACS National Meeting*. Salt Lake City, UT. April 2009.
47. Zoppe, J., Peresin, M. S., Habibi, Y., Rojas, O. *Nanocomposites of cellulose nanocrystals produced by electrospinning and their applications*. In *The 237th ACS National Meeting*. Salt Lake City, UT. April 2009.
48. Hubbe, M.A., Rojas, O. J., Lucia, L. A., Sain, M. (2008): *Cellulosic Nanocomposites: A review*. Bioresources. 3(3): 929-980.