

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS

CLEONICE GONÇALVES SILVA

**ESTUDO DE PRÉ-TRATAMENTO E HIDRÓLISE COM ÁCIDOS ORGÂNICOS NO
ISOLAMENTO DE FIBRAS DE CELULOSE**

PATOS DE MINAS

JULHO/2019

CLEONICE GONÇALVES SILVA

**ESTUDO DE PRÉ-TRATAMENTO E HIDRÓLISE COM ÁCIDOS ORGÂNICOS NO
ISOLAMENTO DE FIBRAS DE CELULOSE**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Uberlândia - *Campus* de Patos de Minas como requisito parcial para Título de Mestre em Engenharia de Alimentos.

Orientadora: Prof.^a. Dr.^a. Vivian Consuelo Reolon Schmidt

Co-orientador: Prof. Dr. Daniel Pasquini

PATOS DE MINAS

JULHO/2019

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

S586 Silva, Cleonice Gonçalves, 1980-
2019 Estudo de pré-tratamento e hidrólise com ácidos orgânicos no
isolamento de fibras de celulose [recurso eletrônico] / Cleonice
Gonçalves Silva. - 2019.

Orientadora: Vivian Consuelo Reolon Schmidt.

Coorientador: Daniel Pasquini.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Pós-graduação em Engenharia de Alimentos.

Modo de acesso: Internet.

Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2019.2159>

Inclui bibliografia.

Inclui ilustrações.

1. Alimentos - Indústria. I. Consuelo Reolon Schmidt, Vivian,
1980-, (Orient.). II. Pasquini, Daniel, 1974-, (Coorient.). III.
Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em
Engenharia de Alimentos. IV. Título.

CDU: 664

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:
Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

ATA DE DEFESA

| | | | | | |
|-------------------------------|--|-----------------|-------|-----------------------|-------|
| Programa de Pós-Graduação em: | Engenharia de Alimentos | | | | |
| Defesa de: | Dissertação de Mestrado Acadêmico n. 10/2019 - PPGA | | | | |
| Data: | Dezenove de julho de dois mil e dezenove | Hora de início: | 09:00 | Hora de encerramento: | 11:05 |
| Matrícula do Discente: | 41712EAL005 | | | | |
| Nome do Discente: | Cleonice Gonçalves Silva | | | | |
| Título do Trabalho: | Estudo de pré-tratamento e hidrólise com ácidos orgânicos na isolamento de fibras de celulose <input type="checkbox"/> | | | | |
| Área de concentração: | Engenharia de Alimentos | | | | |
| Linha de pesquisa: | Desenvolvimento de Processos e Produtos | | | | |

Reúne-se na Sala 228 do Bloco 1K, Universidade Federal de Uberlândia - campus Santa Mônica, a Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos, assim composta: Profa. Dra. Vivian Consuelo Reolon Schmidt (Orientadora - FEQUI/UFU), Prof. Dr. Daniel Pasquini (Coorientador - IQ/UFU), Profa. Dra. Rosana Maria Nascimento de Assunção (ICNP/UFU) e Profa. Dra. Patrícia Santiago de Oliveira Patricio (CEFET/MG).

Iniciando os trabalhos a presidente da mesa, Profa. Dra. Vivian Consuelo Reolon Schmidt, apresentou a Comissão Examinadora e a discente, agradeceu a presença do público, e concedeu à discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação da mesma se deu em conformidade às normas do Programa.

A seguir, a senhora presidente concedeu a palavra aos examinadores, que passaram a arguir a discente. Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos legais, a Banca Examinadora, em sessão secreta, atribuiu o conceito final, considerando a discente:

Aprovada.

Esta defesa de Dissertação de Mestrado Acadêmico integra os requisitos à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Alimentos.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme será assinada pela Banca

Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Vivian Consuelo Reolon Schmidt, Coordenador(a)**, em 19/07/2019, às 11:11, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Rosana Maria Nascimento de Assunção, Professor(a) do Magistério Superior**, em 19/07/2019, às 11:12, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Daniel Pasquini, Professor(a) do Magistério Superior**, em 19/07/2019, às 11:13, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **patricia santiago de oliveira patricio, Usuário Externo**, em 19/07/2019, às 11:17, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1280891** e o código CRC **5EBD03A6**.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por guiar e mostrar qual caminho seguir, por todos os obstáculos superados nessa conquista.

À família, por serem sempre presentes, por me apoiarem e estarem sempre na torcida na realização dos meus sonhos.

À Universidade Federal de Uberlândia e a todos do programa de pós-graduação em engenharia de alimentos, o meu muito obrigado!

À professora Vivian Consuelo Reolon Schmidt e ao professor Daniel Pasquini por seus ensinamentos e paciência. Obrigada pelo apoio, compreensão, atenção e disponibilidade em todas as etapas do trabalho.

Aos demais professores, que ajudaram direta ou indiretamente, com seus ensinamentos pessoal e profissional, dedicação e sabedoria concedida para a realização desse trabalho, além das sugestões para a melhoria do mesmo.

Aos técnicos de laboratório Betânia, Laís, Istefane, Marco e Dayene, e alunos que contribuíram para esse trabalho. Obrigada pelos ensinamentos, auxílios nas realizações dos experimentos e pela paciência.

Aos técnicos do Instituto de Química, pela boa vontade.

Minha sincera gratidão!

Na adversidade, uns desistem, enquanto outros batem recordes.

(Ayrton Senna)

RESUMO

Os resíduos agroindustriais têm sido utilizados para produção de fibras, devido ao seu elevado conteúdo celulósico, abundância na natureza e baixo custo. A aplicação destas matérias-primas como agente de reforço para matrizes poliméricas tem atraído atenção considerável, pois esses compósitos geralmente exibem propriedades térmicas, mecânicas e de barreira superiores em relação ao polímero puro ou compósitos convencionais. Dentro deste contexto, o presente trabalho visou estudar a extração de fibras de casca de café moídas na forma de partículas de celulose micro/nanocristalina, utilizando diferentes pré-tratamentos e subsequente hidrólise com ácidos orgânicos como uma opção para substituição do método com ácido sulfúrico. Para isso foram comparados os pré-tratamentos em autoclave (121°C por 30min com 5% NaOH), micro-ondas (3 ciclos com 100% potência e 5 min com 5% NaOH) e como controle agitação (100°C por 4 h com 5% NaOH). Após os pré-tratamentos as amostras foram submetidas a um branqueamento em solução acetato e clorito de sódio aquoso e também foram analisadas. Os resultados de composição química mostraram que pré-tratamento em autoclave foi o que extraiu maior quantidade de componentes não celulósicos das cascas, sendo assim escolhidas para a etapa de hidrólise. A amostra obtida no pré-tratamento por autoclave e branqueada foi então utilizada nos estudos de hidrólise, empregando ácido cítrico, tartárico, oxálico, butírico e fosfórico a 50% (m/v) a 80°C por 40 min e, com ácido sulfúrico (S) como controle, a 50% (m/v) 40°C por 40min. Todas as amostras obtidas na etapa de hidrólise foram analisadas quanto a composição química e morfologia. Os resultados de hidrólise utilizando os ácidos orgânicos obtiveram menores partículas, permanecendo em estrutura de micro fibras, pois estes reagentes foram eficientes na remoção de componentes amorfos. O pré-tratamento em autoclave mostrou-se promissor para o processo de redução de fibras em partícula de celulose. O ácido cítrico revelou-se bastante promissor no processo, pois foi o que apresentou melhor diminuição de Mv e GP como também melhor exposição da celulose nos resultados de composição química.

Palavras-chaves: Resíduos. Biopolímero. Tecnologia limpa. Materiais.

ABSTRACT

The agro industrial residues have been used for fiber production, due to its high cellulosic content, abundance in nature and low cost. The application of these raw materials as reinforcing agent for polymer matrices has attracted considerable attention as these composites generally exhibit superior thermal, mechanical and barrier properties over pure polymer or conventional composites. In this context, the present study aimed to study the extraction of ground coffee husk fibers in the form of micro/nanocrystalline cellulose particles, using different pre-treatments and subsequent hydrolysis with organic acids as an option to replace the method with sulfuric acid. For this purpose, the pre-treatments were compared in autoclave (121 ° C for 30min with 5% NaOH), microwave (3 cycles with 100% potency and 5 min with 5% NaOH) and as control stirring (100 ° C for 4 h with 5% NaOH). After the pre-treatments the samples were bleached in acetate solution and aqueous sodium chlorite and also analyzed. The result of chemical composition showed that pre-treatment in autoclave was the one that extracted the largest amount of non-cellulosic components from the shells, being thus chosen for the step of hydrolysis. The sample obtained in pretreatment by autoclave and bleached was then used in the studies (w / v) at 80 ° C for 40 min and, with sulfuric acid (S) as the control, at 50% (w / v) 40 ° C for 40min. All samples obtained in the hydrolysis step were analyzed for chemical composition and morphology. The results of hydrolysis using the organic acids obtained smaller particles, remaining in structure of micro fibers, because these reagents were efficient in the removal of amorphous components. The autoclave pre-treatment proved to be promising for the process of reducing cellulose particle fibers. The citric acid showed to be very promising in the process, since it was the one that presented better decrease of Mv and GP as well as better exposure of the cellulose in the results of chemical composition.

Keywords: Waste. Biopolymer. Clean technology. Material.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 2.1 - Complexo lignocelulósico: cadeias de celulose envolvidas por hemicelulose e lignina..... | 15 |
| Figura 2.2 - Estrutura de um fragmento de celulose..... | 16 |
| Figura 2.3 - Rede de microfibrilas de celulose contendo regiões cristalinas Intercaladas por regiões amorfas..... | 16 |
| Figura 2.4 - Estrutura microfibrilas, tendo unidades repetitivas o monômero de glicose e o dímero de glicose que é a unidade de celobiose..... | 17 |
| Figura 2.5 - Representação das ligações de hidrogênio presentes na estrutura da celulose..... | 17 |
| Figura 2.6 - Estrutura geral mostrando as ramificações que podem ser encontradas em uma variedade de xilanas isoladas da parede celular de plantas..... | 18 |
| Figura 2.7 - Estruturas esquemáticas dos álcoois precursores das ligninas a) álcool cumarílico; b) álcool coniferílico e c) álcool sinapílico..... | 19 |
| Figura 2.8 - Resíduos do processamento do café..... | 22 |
| Figura 2.9 - (A) Desenho do fruto do café e suas partes. Fotos dos frutos de café em: (B) diferentes estágios de maturação, (C) casca com o fruto removido, (D) grão com mucilagem, (E, F) grãos após secagem com o pergaminho e (G) grão cru com a película prateada..... | 23 |
| Figura 3.1 - Processo para cascas moídas..... | 34 |
| Figura 3.2 - Esquema pré-tratamento em agitação..... | 34 |
| Figura 3.3 - Esquema pré-tratamento em autoclave..... | 35 |
| Figura 3.4 - Esquema pré-tratamento em micro-ondas..... | 35 |
| Figura 3.5 - Etapa de branqueamento das fibras pré-tratadas..... | 36 |
| Figura 3.6 - Fibra da casca de café moída A) CM, pré-tratada B) PTAG, C) PTAC, D) PTMO, e com branqueamento E) PTAG, F) PTAC e G) PTMO..... | 41 |
| Figura 3.7 - Micrografias da A) CM, B) PTAC, C) PTMO e D) PTAG..... | 43 |
| Figura 3.8 - Micrografia das fibras branqueadas A) PTAC(B), B) PTMO(B) e C) PTAG(B)..... | 44 |
| Figura 3.9 - Espectros de FTIR da CM, PTAC, PTMO, PTAC(B)e PTMO(B)..... | 45 |

| | |
|---|----|
| Figura 4.1 - Micrografias das fibras após hidrólise com ácidos A) fosfórico B) cítrico C) butíricoD)tartáricoE)oxálicoF)sulfúrico..... | 54 |
| Figura 4.2 - Espectros de FTIR das hidrólises ácidos orgânicos e ácido e sulfúrico..... | 55 |
| Figura 4.3 - Padrões de DR-X obtidos para as fibras hidrolisadas e com ácidos orgânicos e o sulfúrico, fibra pré-tratada e branqueada em autoclave . (PTAC(B))..... | 57 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 2.1 - Comparação de propriedades entre fibras vegetais e sintéticas..... | 15 |
| Tabela 2.2 - Principais diferenças entre celulose e hemicelulose | 18 |
| Tabela 3.1 - Principais constituintes da CM e PTAG, PTAC, PTMO antes e após branqueamento..... | 42 |
| Tabela 3.2 - Valores do grau de polimerização (GP) e a massa molar viscosimétrica (Mv) da PTAC e PTMO após branqueamento..... | 46 |
| Tabela 4.1 - Composição química da hidrólise dos ácidos orgânicos e sulfúrico..... | 53 |
| Tabela 4.2 - Valores do grau de polimerização (GP) e a massa molar viscosimétrica (Mv) das hidrólises..... | 56 |
| Tabela 4.3 - Índice de Cristalinidade (ICr) para fibras PTAC(B) e fibras hidrolisadas com os ácidos..... | 58 |

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO..... | 10 |
| 1.1 Objetivo Geral..... | 12 |
| 1.2 Objetivos específicos..... | 12 |
| 1.3 Referências..... | 12 |
| CAPÍTULO 2 - REVISÃO DA LITERATURA | 14 |
| 2.1 Fibras vegetais..... | 14 |
| 2.2 Resíduos beneficiamento do café..... | 20 |
| 2.3 Obtenção de nanocelulose..... | 24 |
| 2.4 Referências..... | 26 |
| CAPÍTULO 3 - PRÉ-TRATAMENTO EM AUTOCLAVE, MICRO-ONDAS E AGITAÇÃO PARA EXPOSIÇÃO DE FIBRAS DE CELULOSE..... | 32 |
| 3.1 Introdução..... | 32 |
| 3.2 Materiais e métodos..... | 33 |
| 3.2.1 Caracterização química e morfológica da fibra..... | 36 |
| 3.3 Resultados e discussões..... | 41 |
| 3.4 Conclusão..... | 46 |
| 3.5 Referências..... | 47 |
| CAPÍTULO 4 - ESTUDO DA HIDRÓLISE ÁCIDA DAS FIBRAS DE CAFÉ COM ÁCIDOS ORGÂNICOS..... | 50 |
| 4.1 Introdução..... | 50 |
| 4.2 Materiais e métodos..... | 52 |
| 4.2.1 Extração das fibras..... | 52 |
| 4.2.2 Caracterização química e morfológica das fibras..... | 52 |
| 4.3 Análises estatísticas..... | 53 |
| 4.4 Resultados e discussões..... | 53 |
| 4.5 Conclusão..... | 59 |
| 4.6 Referências..... | 59 |

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

A celulose é um polissacarídeo linear de alto peso molecular e abundante, cuja estrutura é organizada em fibrilas, que são envolvidas por uma matriz de lignina e hemiceluloses. A literatura apresenta diferentes abordagens para obtenção de celuloses. O produto obtido depende, porém da matéria-prima, da existência de pré-tratamento e do processo de extração ou desintegração empregado (AHOLA *et al.*, 2008).

Nanocristais de celulose (NC), comumente referidos como *whiskers*, nanofibrilas ou nanofibras, podem ser obtidos de várias fontes. O interesse por celuloses provenientes de fontes renováveis tem crescido principalmente por causa das características mecânicas excepcionais desses materiais, dos benefícios ambientais e do baixo custo (ROSA *et al.*, 2008).

Suspensões aquosas de nanocristais de celulose podem ser preparadas por hidrólise ácida (processo no qual acarreta a remoção da fase amorfa permanecendo a fase cristalina da celulose) gerando-se partículas coloidais de alta cristalinidade. Estas podem se apresentar com aspecto físico de finas hastes aciculares de dimensões micro e nano métricas, geralmente com dimensões entre 100 a 400 nm de comprimento e diâmetros inferiores a 10 nm (ALEMDAR e SAIN, 2008). São empregados como reforço para matrizes poliméricas e os compósitos resultantes geralmente apresentam propriedades superiores de estabilidade térmica, resistência mecânica e de permeação de líquidos e gases, mesmo quando as celuloses estão em baixa concentração. Entre outros pontos relevantes que estimulam o seu emprego destacam seu caráter biodegradável (TEIXEIRA *et al.*, 2010). Sendo assim, atenção especial tem sido voltada à minimização ou reuso de resíduos sólidos e ao estabelecimento de novos usos de produtos e subprodutos agropecuários (FLAUZINO NETO, 2012; PEREIRA, 2014; TUZZIN, 2015; DITZEL, 2016; MORAES *et al.*, 2016).

O café é um dos produtos agroindustriais mais importantes do mundo. O Brasil é responsável por cerca de um terço da produção mundial de café, o que faz com que o país seja o maior produtor, uma posição que já é mantida a mais de 150 anos. No processo de beneficiamento dos grãos de café, cerca de 50% em massa destes são considerados resíduos, ou seja, para se obter 1 quilo de grãos beneficiados, são necessários aproximadamente 2 quilos de café em coco. Assim, com o aumento da produtividade, crescem também as preocupações com a quantidade de resíduos agroindustriais produzidos anualmente. O resíduo do beneficiamento do café é geralmente jogado fora ou usado na ração animal, portanto, torna-se uma matéria-prima potencialmente subutilizada e de baixo custo (BRUM, 2007).

Um dos aspectos que influencia nas propriedades das celuloses produzidas é o tipo de ácido empregado em sua extração. Uma das propriedades marcantes é a estabilidade de suspensões coloidais das celuloses devido à presença de cargas sobre a superfície das partículas (ANGELLIER *et al.*, 2004). Celuloses obtidas a partir da hidrólise com o ácido sulfúrico apresentam elevada estabilidade coloidal, resultante da presença de cargas negativas que surgem devido à inserção dos grupos sulfato na superfície dos mesmos (BECK-CANDANEDO *et al.*, 2005). Esta estabilidade não é alcançada quando a hidrólise é realizada com outros ácidos, como o ácido clorídrico ou ácido nítrico, devido à ausência de uma força de repulsão eletrostática entre as partículas, resultando numa suspensão coloidal instável (ARAKI, 1998). Desta forma, o ácido sulfúrico se tornou o ácido mais empregado na hidrólise da celulose para a preparação de nanocristais de celulose, uma vez que garante a estabilidade coloidal das suspensões produzidas.

Entretanto, a incorporação de grupos sulfatos na superfície da celulose após a hidrólise exerce efeito catalítico nas suas reações de degradação térmica. Isto se deve ao fato de que se tem a substituição dos grupos - OH da celulose, por grupos sulfatos, o que acarreta na diminuição da energia de ativação para a degradação das cadeias de celulose, ou seja, em geral as fibras de celulose obtidas via hidrólise com ácido sulfúrico degradam-se em temperaturas menores do que sua fibra de origem (MARTINS, 2016).

Dentro deste contexto, neste trabalho é proposto um estudo de extração e caracterização de celuloses micro e/ou nano cristalinas da casca de café empregando-se ácidos orgânicos (tartárico, cítrico, oxálico, fosfórico, butírico) e observando-se as mudanças das propriedades da fibra, quanto ao pré-tratamento e tratamentos químicos utilizados para remoção de lignina, hemiceluloses e outros componentes não celulósicos. Estas modificações químicas impostas à celulose foram caracterizadas utilizando diferentes técnicas como microscopia eletrônica de varredura, infravermelho por transformada de Fourier, DR-X, composição química e massa molar viscosimétrica.

1.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste estudo é obter um processo de extração de celulose micro e/ou nano cristalina, utilizando pré-tratamento que auxilie a reação de hidrólise com ácidos orgânicos.

1.2 Objetivos específicos

- . Estudar os pré-tratamentos em autoclave e micro-ondas em comparação com agitação, como referência;
- . Realizar o branqueamento nas fibras pré-tratadas e analisar seus efeitos;
- . Estudar a hidrólise ácida com ácidos orgânicos: cítrico, oxálico, fosfórico, tartárico, butírico e sulfúrico como controle;
- . Caracterização do material obtido: composição química, espectroscopia de absorção no infravermelho, massa molar viscosimétrica, DR-X e microscopia eletrônica de varredura.

1.3 Referências

- ALEMDAR, A., SAIN, M. **Isolation and characterization of nanofibers from agricultural Residues- Wheat straw and soy hulls**. *Bioresource Technology*, 99, 1664, 2008.
- AHOLA, S.; OSTERBERG, M.; LAINE, J. **Cellulose nanofibrils-adsorption with poly (amideamine) epichlorohydrin studied by QCM-D and application as a paper strength additive**. *Cellulose* (2008) 15:303-314.
- ANGELLIER, H., CHOISNARD, L., BOISSEAU, S. M., OZIL, P., DUFRESNE, A., 2004. **Optimization of the preparation of aqueous suspensions of waxy maize starch nanocrystals using a response surface methodology**. *Biomacromolecules* 5, 1545-1551.
- 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.
- BRUM, Sarah Silva. **Caracterização e modificação química de resíduos sólidos do beneficiamento de café para produção de novos materiais**. 2007. 152 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Agroquímica, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2007.

- DE LIMA, V. H. **Obtenção de nano celulose via hidrólise ácida a partir dos resíduos da produção de cerveja**. 2016. 102 f. Defesa de dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2016.
- DITZEL, Fernanda Izabelle. **Otimização do método de extração de celulose nanocristalina para valorização de resíduos lignocelulósicos**. 2016. 106 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia e Ciência de Materiais, Setor de Ciências Agrárias e de Tecnologia, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2016.
- FLAUZINO NETO, Wilson Pires. **Extração e caracterização de nanocristais de celulose a partir de casca de soja, e sua aplicação como agente de reforço em nanocompósitos poliméricos utilizando carboximetilcelulose como matriz**. 2012. 92 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2012.
- MARTINS, Douglas Ferreira. **Estudo da influência da hidrólise ácida da celulose extraída do capim Mombaça na produção de nanocristais de celulose com diferentes estruturas polimórficas**. Tese (Doutorado) – Curso de Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 135f., 2016.
- MORAES, Ariana de Souza *et al.* Caracterização morfológica de nanocristais de celulose por microscopia de força atômica. **Matéria (Rio de Janeiro)**, [s.l.], v. 21, n. 2, p.532-540, jun. 2016. FapUNIFESP (SciELO). Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/s1517-707620160002.0050>>. Acesso em: 14 março 2019.
- PEREIRA, Lucinéia. **Desenvolvimento de bionanocompósitos e aplicação na conservação de mandioquinha-salsa**. 2014. 118 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência dos Alimentos, Ciência dos Alimentos, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2014.
- ROSA, M. F.; 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 celulose de fibra de coco**. *In*: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, 18. 2008. Porto de Galinhas. Anais.... Porto de Galinhas: 18° Cbecimat, 2008. p. 4050 - 4058.
- TEIXEIRA, Eliangela de M. et al. Nanofibras de algodão obtidas sob diferentes condições de hidrólise ácida. **Polímeros**, [s.l.], v. 20, n. 4, p.264-268, 12 nov. 2010. FapUNIFESP (SciELO). Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/s0104-14282010005000046>>. Acesso em: 14 mar. 2019.
- TUZZIN, Glaiton. **Obtenção de nanofibras de celulose a partir de resíduos da indústria fumageira**. 2015. 106 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Processos e Tecnologias, Centro de Ciências Exatas e Tecnologias, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2015.

CAPÍTULO 2 - REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Fibras vegetais

As fibras essencialmente se dividem em três grupos principais: naturais, microbianas e sintéticas (aquelas processadas pelo homem). As fibras naturais são encontradas na natureza e usadas *in natura* ou mesmo após certo grau de beneficiamento. Podem ser de origem vegetal, mineral ou animal. Dentre estas fibras, os vegetais têm conseguido ampliar de forma considerável, o uso nos mais variados setores industriais (PAULA, 2011).

Fibras vegetais podem ser retiradas de diferentes partes da planta: do caule (juta, malva, bagaço de cana-de-açúcar, bambu); folhas (sisal, bananeira, abacaxi, curauá), do fruto (algodão, coco verde e maduro); do tronco (madeira) e outros. Em consequência disso, elas diferem consideravelmente uma das outras, mas possui em comum o fato de serem constituídas basicamente por três componentes: celulose, lignina e polioses, também conhecidas como hemiceluloses (SILVA *et al.*, 2009; MOREIRA, 2010).

As fibras vegetais, como são de fontes de recurso natural renovável, têm baixo custo, são biodegradáveis, recicláveis, não tóxicas e podem ser queimadas. Quando empregadas como reforço em polímeros substituem as fibras sintéticas como amianto, kevlar, boro, carbono, nylon entre outros, que apesar de terem boas propriedades mecânicas, têm um custo elevado, são abrasivos aos equipamentos do processo, têm alta densidade, não são biodegradáveis, concebem produtos com alto custo de reciclagem (SILVA, 2014).

Uma das causas principais para o uso de fibras vegetais como reforço em compósitos é a sua neutralidade de emissão de dióxido de carbono. A utilização de materiais de origem fóssil, como o petróleo, emite durante o processo de produção dióxido de carbono, que é a maior causa de efeito estufa e alterações climáticas (TOMCZAK, 2010).

A Tabela 2.1 demonstra algumas propriedades das fibras naturais com relação às sintéticas.

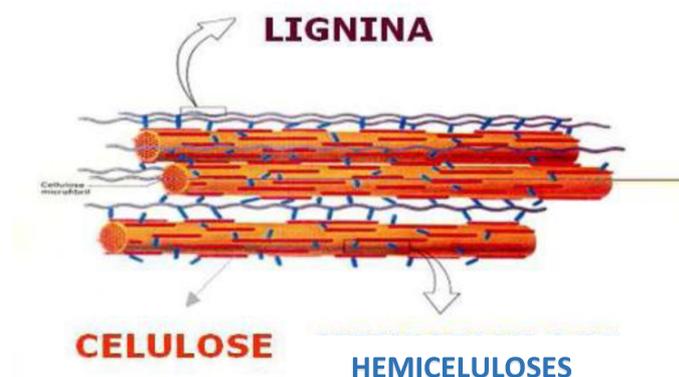
Tabela 2.1 - Comparação de propriedades entre fibras vegetais e sintéticas.

| | Fibras Naturais | Fibras Sintéticas |
|-------------------------|------------------------|--------------------------|
| Densidade | Baixo | Alta |
| Custo | Baixo | Alto |
| Reciclabilidade | Alta | Baixa |
| Abrasão em equipamentos | Baixo | Alto |
| Riscos quando inalados | Nulo | Alto |
| Biodegradabilidade | Alta | Nenhum |

Fonte: adaptado de TOMCZAK (2010).

As fibras vegetais são exemplos de sistemas complexos desenvolvidos pela natureza. Seja por suas funções no universo biológico ou pelas aplicações industriais, as fibras vegetais são um dos materiais biodegradáveis de uso como agente de reforço de maior importância atualmente. Devido à estrutura única as fibras vegetais têm sido consideradas como compostos de ocorrência natural, neste as fibrilas de celulose são mantidas coesas por uma matriz constituída de lignina e hemiceluloses como pode se ver na Figura 2.1. Enquanto a matriz (lignina e hemiceluloses) age como barreira natural à degradação microbiana e serve como proteção mecânica, as fibrilas de celulose têm como função promover resistência e estabilidade estrutural à parede celular das fibras (JOHN E THOMAS, 2008; SILVA *et al.*, 2009).

Portanto, os materiais lignocelulósicos são constituídos basicamente de celulose, hemiceluloses, lignina, extrativos e substâncias minerais (cinzas). A proporção destes constituintes depende do tempo de maturação, origem botânica e das condições utilizadas para se obter a fibra (MOREIRA, 2010).

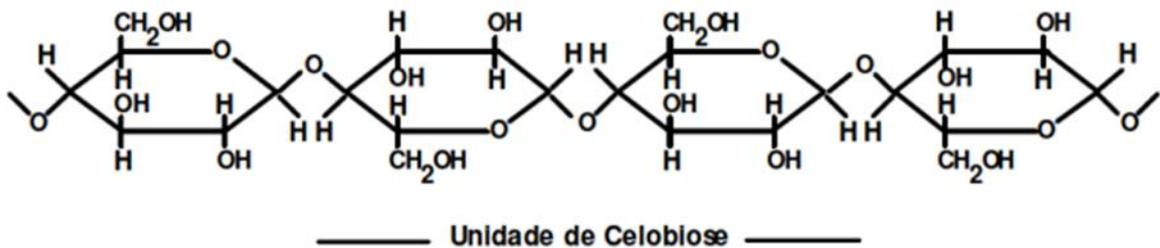
Figura 2.1 - Complexo lignocelulósico: cadeias de celulose envolvidas por hemiceluloses e lignina.

Fonte: PEREIRA JR. *et al.* (2008).

Celulose

É o componente mais numeroso da parede celular vegetal e é determinado como um homopolissacarídeo composto por unidades D-glicose unidas entre si por ligações glicosídicas β 1-4, como representado na Figura 2.2 (OGATA, 2013). É um polímero linear de glicose de alta massa molecular, insolúvel em água, sendo o principal componente da parede celular da biomassa vegetal (CASTRO, 2009).

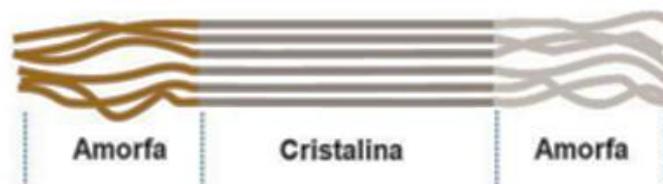
Figura 2.2 - Estrutura de um fragmento de celulose.



Fonte: Adaptado de GAMBARATO (2010).

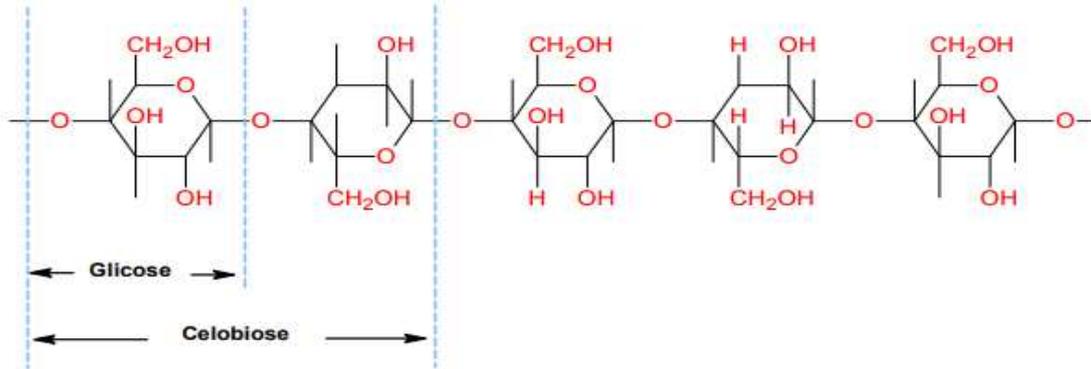
A celulose é o polissacarídeo mais abundante, renovável e biodegradável encontrado na natureza, constituindo entre 40 e 50% de quase todas as plantas (VIEIRA, 2012). Representa 15 a 30% de massa seca da parede celular primária à até 40% massa seca da parede celular secundária, onde é detectada na forma de microfibrilas que mostram espaços cristalinos alternados com áreas amorfa, apresentado na Figura 2.3. Qualquer microfibrila (Figura 2.4) é composta por várias unidades de glicose (monômero) e celobiose (dímero de glicose), que ao longo do seu comprimento são unidas umas às outras por ligações de hidrogênio.

Figura 2.3 - Rede de microfibrilas de celulose contendo regiões cristalinas intercaladas por regiões amorfas.



Fonte: Adaptado de ALVES (2011).

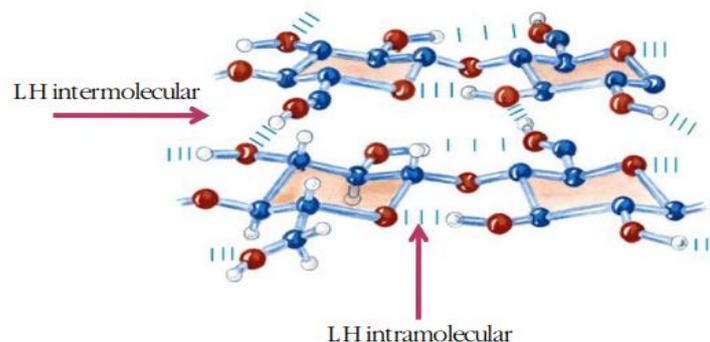
Figura 2.4 - Estrutura microfibrilas, tendo unidades repetitivas o monômero de glicose e o dímero de glicose que é a unidade de celobiose.



Fonte: Adaptado de ALVES (2011).

A celulose é altamente resistente a tratamentos químicos e biológicos, como a hidrólise ácida, alcalina ou enzimática devido às ligações de hidrogênio inter e intramolecular, mostrado na Figura 2.5, que são responsáveis pela manutenção das redes cristalinas, o que as torna mais resistentes (GAMBARATO, 2010).

Figura 2.5 - Representação das ligações de hidrogênio presentes na estrutura da celulose.

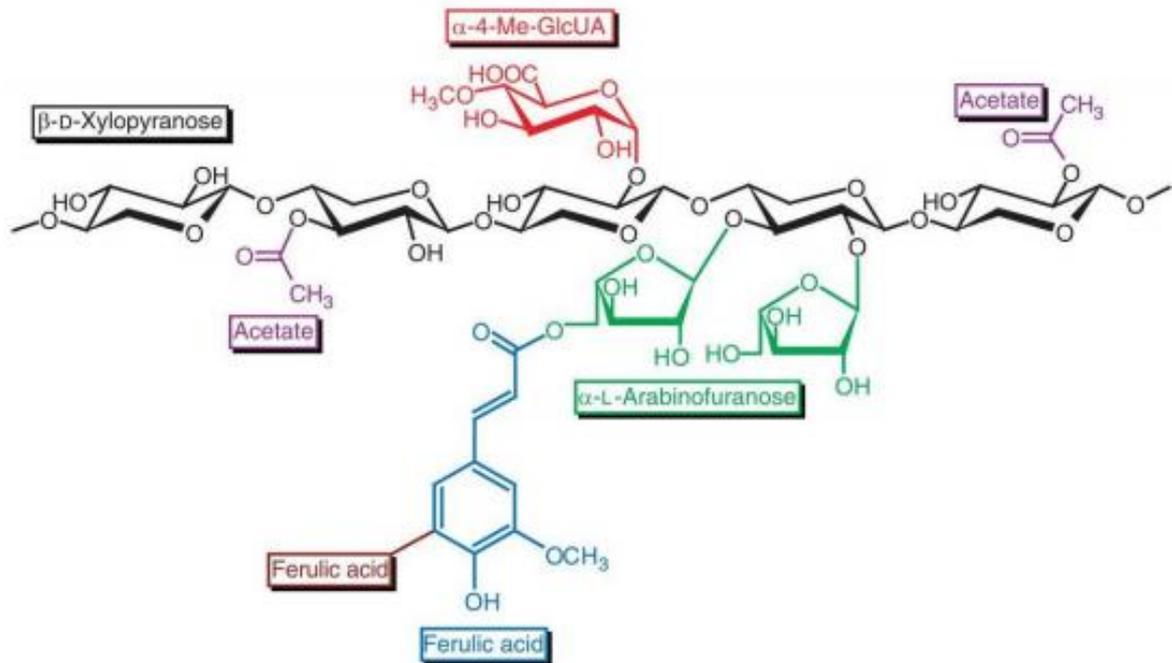


Fonte: Adaptado de MOREIRA (2009).

Hemiceluloses

As polioses ou hemiceluloses são polissacarídeos de cadeias lineares e ramificadas amorfas, com peso molecular relativamente baixo. As hemiceluloses diferenciam-se da celulose por serem um polímero de carboidratos com constituição complexa de diferentes unidades de açúcares. Logo, as hemiceluloses são consideradas heteropolímeros que, geralmente correspondem de 15 - 35% da biomassa vegetal (FREITAS, 2016). A Figura 2.6 apresenta um exemplo de uma hemicelulose (xilana).

Figura 2.6 - Estrutura geral mostrando as ramificações que podem ser encontradas em uma variedade de xilanas isoladas da parede celular de plantas.



Fonte: DODD; CANN(2009).

Na Tabela 2.2 a seguir estão enumeradas algumas das diferenças básicas encontradas entre uma molécula de celulose e de hemiceluloses.

Tabela 2.2 - Principais diferenças entre celulose e hemiceluloses.

| Celulose | Hemiceluloses |
|--------------------------------------|--|
| Unidades de glicose ligadas entre si | Diferentes unidades de açúcar ligadas entre si |
| Tem grau de polimerização elevado | Tem grau de polimerização baixo |
| Forma arranjo fibroso | Não forma arranjo fibroso |
| É lentamente atacada por ácido | E rapidamente atacada por ácido mineral diluído quente |
| É insolúvel em álcali | É solúvel em álcali |

Fonte: Adaptada de CASTRO (2009).

As hemiceluloses exercem importantes funções na regulação do crescimento das estruturas vegetais, atuam como ligantes entre celulose e lignina, mas têm pouca contribuição sobre a resistência mecânica das fibras. Devido à baixa massa molar e a estrutura amorfa as hemiceluloses são mais facilmente hidrolisáveis em relação à celulose. Desta forma, a grande

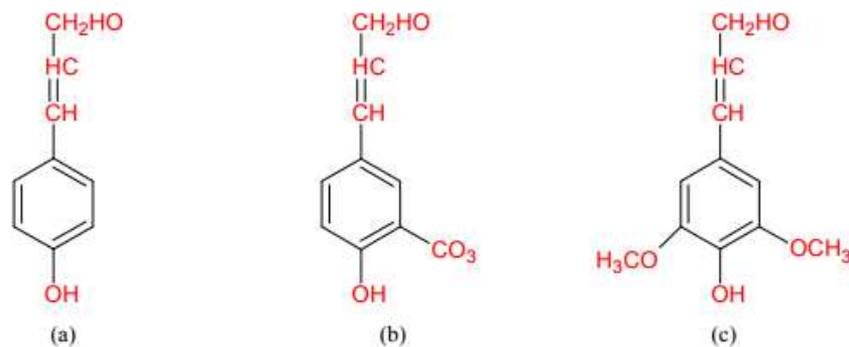
importância das hemiceluloses reside em vários processos industriais como a produção de açúcares fermentáveis e combustíveis como o etanol (PASQUINI, 2004; MOREIRA, 2010).

Lignina

As ligninas são macromoléculas tridimensionais que conferem rigidez à parede celular e atuam como um composto de ligação entre a celulose e as polioses, gerando uma estrutura resistente ao impacto, compressão e dobra. A lignina é o segundo material mais abundante no reino vegetal (ALVES, 2011).

A lignina é um polímero amorfo, de composição química complexa, formada por grupos alifáticos e aromáticos que confere firmeza e rigidez ao conjunto de celulose. Refere-se a um material hidrofóbico, altamente ramificado podendo ser classificado como um polifenol, o qual é constituído por um arranjo irregular de várias unidades de fenil propano, que pode conter grupos hidroxila, éter e metoxila como substituintes no grupo fenil. Sua estrutura provém da polimerização de precursores como álcool coniferílico, sinapílico e *p*-cumarílico representados na Figura 2.7 (VIEIRA, 2012).

Figura 2.7 - Estruturas esquemáticas dos álcoois precursores das ligninas a) álcool cumarílico; b) álcool coniferílico e c) álcool sinapílico.



Fonte: Adaptado de ALVES, 2011.

A lignina é depositada como o último componente na parede vegetal, recobrando as microfibrilas celulósicas fortalecendo a parede celular vegetal e conferindo às plantas resistência e proteção. A lignina também exerce um importante papel no transporte de água e nutrientes nas plantas e atribui resistência para os tecidos vegetais frente à degradação química e ou biológica (MARABEZI, 2009).

A estrutura da parede da membrana vegetal, mais especificamente a celulose, vem sendo muito estudada como reforço em materiais ecológicos. Assim, grande atenção tem sido dada a resíduos gerados por várias indústrias de beneficiamento de vegetais, como: indústrias de polpa de frutas, café, biocombustível, entre outras. Diante deste cenário, os resíduos agroindustriais vêm recebendo atenção da comunidade científica, que tem a preocupação de reaproveitá-los em diversos campos, como os dos plásticos, principalmente na área de embalagens, entre outras.

2.2 Resíduos beneficiamento do café

O avanço científico e tecnológico na área de novos materiais vem dando destaque para a utilização de resíduos industriais e agroindustriais como matéria-prima nos processos de produção. Resíduo industrial para alguns escritores é definido como subproduto, englobando desta forma todos os produtos secundários gerados em um processo (VIEIRA, 2012).

O Brasil é responsável por mais da metade da produção de resíduos agroindustriais produzidos em toda América Latina. Esses subprodutos são oriundos de atividades agrícolas, agroindustriais entre outras e não são nem utilizados e nem reaproveitados de forma adequada (BRUM, 2007).

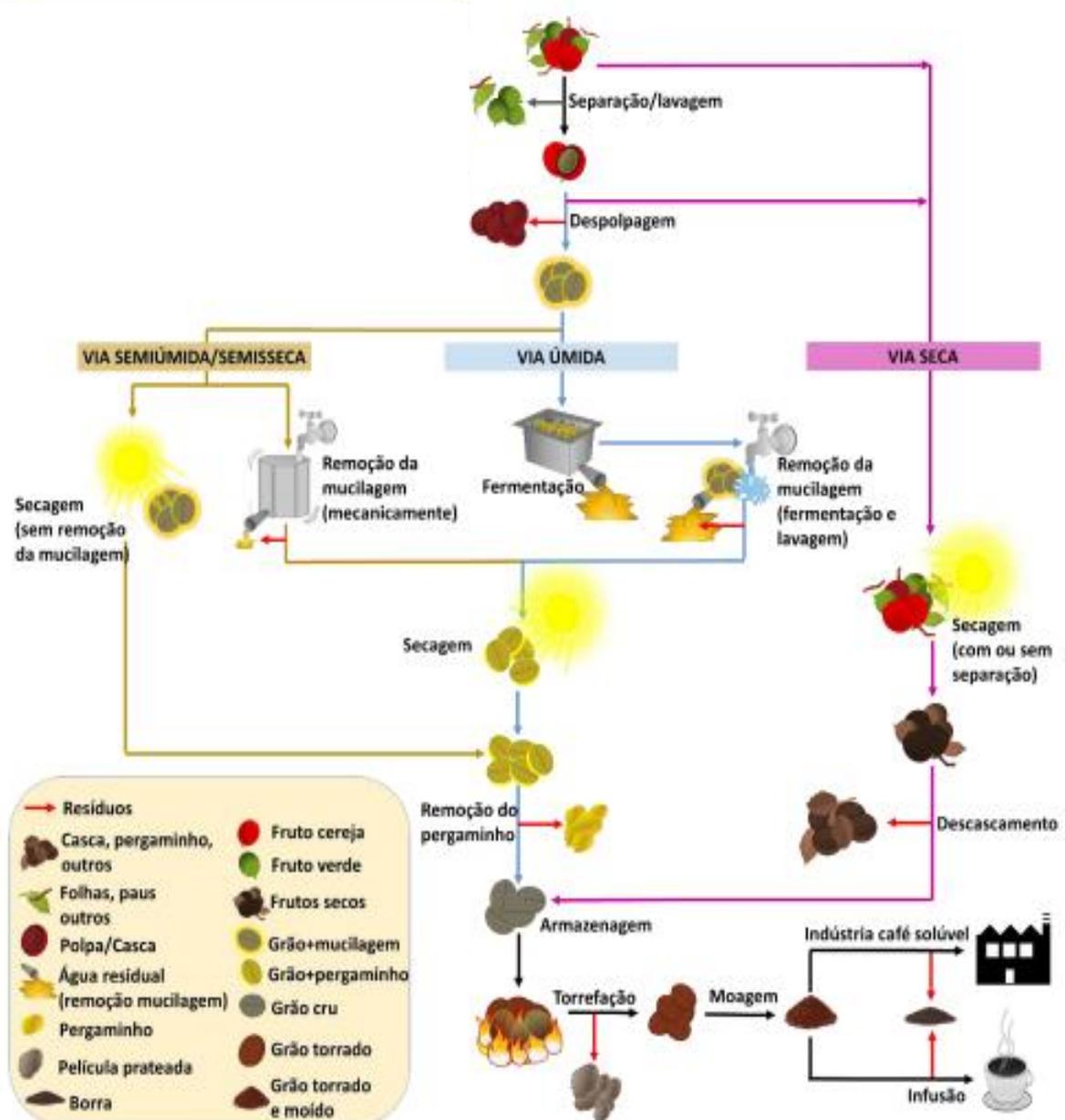
A cada ano o uso de matéria-prima alterável, ou seja, renovável está se tornando uma questão cada vez mais comum. O que é de grande valia para a redução do impacto ambiental e propõe uma opção biotecnológica para obter produtos em benefício da sociedade, que ajudarão a melhorar a renda econômica das famílias produtores e na criação de novos empregos. Com o advento da ciência, tecnologia e inovação, ampliou-se a demanda por celulose bem como por seus produtos e subprodutos devido às suas propriedades físicas, químicas, mecânicas, estruturais além de características como atoxicidade, grande disponibilidade, biodegradabilidade, sua origem renovável e relativo baixo custo (FONSECA, 2016).

O café é um dos produtos agroindustriais mais importantes do mundo. O Brasil é o maior produtor mundial de café, sendo o estado de Minas Gerais responsável por mais de 40% da produção do país. O beneficiamento do café é um procedimento feito com o propósito de separar o grão da polpa, para ser comercializado. O resíduo gerado durante este processo é constituído basicamente de casca (epicarpo), polpa (mesocarpo), pergaminho (endocarpo). No processo de beneficiamento dos grãos de café, cerca de 50% em massa destes são considerados resíduos, ou seja, para a produção de um quilo de café beneficiado são utilizados

dois quilos de café inteiro. Assim, com o aumento da produtividade, crescem também as preocupações com a quantidade de resíduos agroindustriais produzidos anualmente, que sem tratamento adequado, podem causar poluição de solos e águas (BRUM, 2007).

Frutos de café maduros podem ser processados por três métodos distintos como demonstra a Figura 2.8 a seguir.

Figura 2.8 - Resíduos do processamento do café.



Fonte: Adaptado de DÚRAN *et al.*, 2017.

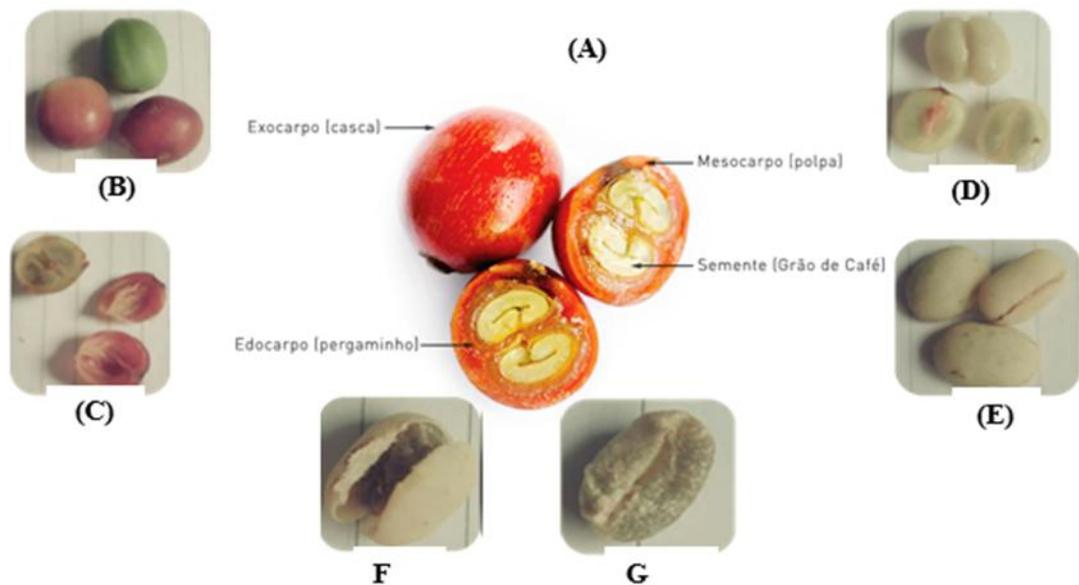
Disponível em: <<http://qnint.s bq.org.br/novo/index.php?hash=tema.99>>.

O café depois de colhido pode ser processado por três vias diferentes, a via úmida, semi úmida e a via seca. Em ambos os casos, o principal objetivo é secar o café o mais rápido

possível, retirando água até níveis seguros para o armazenamento e o beneficiamento. Dependendo do método de processamento do café cereja, ou seja, processo úmido ou seco, os sólidos residuais obtidos têm diferentes terminologias, sendo esta polpa ou casca, respectivamente (PANDEY *et al.* 2000).

O processo mais simples e rústico é o processamento a seco que é utilizado para fermentar o café ao sol em plataformas e/ou no cimento. No processo úmido a polpa e ou mucilagem são removidos mecanicamente e os grãos são fermentados em tanques, com um grande volume de água. O processo semi seco é uma variação do processo por via úmida, em que os frutos de café também têm a polpa extraída, mas o processo de fermentação ocorre diretamente em uma plataforma (VILELA *et al.*, 2010). A figura 2.9 apresenta as partes constituintes do grão do café.

Figura 2.9 - (A) Desenho do fruto do café e suas partes. Fotos dos frutos de café em: (B) diferentes estágios de maturação, (C) casca com o fruto removido, (D) grão com mucilagem, (E, F) grãos após secagem com o pergaminho e (G) grão cru com a película prateada.



Fonte: Adaptado de DÚRAN *et al.*, 2017.

Disponível em: <<http://qnint.s bq.org.br/novo/index.php?hash=tema.99>>.

O fruto do café (Figura 2.9) é ovoides e é formado pelas seguintes partes:

- a) Epicarpo: formado pela casca do grão de café. A casca com o amadurecimento passa de verde a vermelha ou amarela. O epicarpo é constituído principalmente por material lignocelulósico;

- b) Mesocarpo ou Mucilagem: É uma camada de espessura de 0,5 a 2 mm; é um sistema coloidal líquido, um hidrogel; quimicamente constituído por água, pectinas, açúcares e ácidos orgânicos;
- c) Endocarpo: conhecido como pergaminho. É uma membrana cartilaginosa que recobre a semente ou grão de café. Constituído essencialmente de material celulósico;
- d) Espermoderma: conhecido como película prateada, que rodeia o endosperma e é eliminado quando o grão entra no processo de torra;
- e) Endosperma: é o grão de café, parte utilizada na preparação da bebida de café. A dimensão dos grãos varia no comprimento de 7 a 15 mm, na largura de 6 a 8 mm e no peso de 0,1 e 0,2 g (MUSSATTO *et al.*, 2011).

Assim, a utilização da casca de café como matéria-prima na obtenção de celulose para serem usadas como agente de reforço mecânico em compósitos é bem promissor e já foi estudada com esse propósito por Pereira (2014) utilizando o método usual de hidrólise com ácido sulfúrico.

2.3 Obtenção da celulose

Os materiais celulósicos podem ser extraídos de diversas espécies de plantas como também de alguns animais. Existem alguns tipos de materiais celulósicos que podem ser isolados, como fibras, celulose microcristalina, celulose micro/nano fibrilada e nanocristais de celulose. Esta diversidade de tipos de materiais celulósicos resulta de dois principais fatores: (i) a biossíntese da celulose, que é dependente da fonte utilizada e (ii) o processo de extração do material celulósico aplicado, o que inclui também quaisquer tratamentos prévios de purificação e/ou desintegração da fibra (TAIPINA, 2012).

A extração do material celulósico é feita geralmente em duas etapas. A primeira etapa envolve os pré-tratamentos (quaisquer tratamentos prévios ao método de isolamento), como processos de extração de ceras, tratamento alcalino e branqueamento, que no caso das fibras estão associados à remoção dos componentes não celulósicos, obtendo-se a fibra purificada. O propósito da remoção do conteúdo não celulósico é isolar um material com maior resistência à tração, o que está associado à alta cristalinidade apresentada pelo componente celulósico (ALEMDAR, 2008).

A segunda etapa da extração do material celulósico está relacionada com o isolamento do material celulósico na sua forma microfibrilada e/ou cristalina. Os métodos de isolamento mais aplicados são o tratamento mecânico, hidrólise ácida e hidrólise enzimática (MOON *et al.*, 2011) sendo a hidrólise ácida mais utilizada.

Na literatura existem vários pré-tratamentos retratados para a extração da celulose que podem ser mecânicos, biológicos ou químicos (SANTUCCI *et al.*, 2016). Dentre os tratamentos químicos, o tratamento alcalino é um dos mais utilizados para a obtenção da celulose, resultando em um aumento da rugosidade superficial, além de promover a remoção das hemiceluloses e deixar as fibrilas de celulose mais soltas (VANESSA *et al.*, 2014). Constitui-se basicamente de imersão da fibra em NaOH, o que é comumente visto, sob forte agitação e aquecimento. Fatores como concentração da solução, proporção fibra/solução, tempo de exposição e temperatura são bastante estudados (GHALI *et al.*, 2008; ZULUAGA *et al.*, 2009).

Outro tratamento químico bastante utilizado é o branqueamento que promove a eliminação de componentes, tais como lignina e hemiceluloses, que conferem a cor natural das fibras (PEREIRA, 2010; BENINI, 2015; SAELEE *et al.*, 2016). Branqueamentos utilizando cloro são muito comuns, porém, há uma procura por métodos TCF (Totally Chlorine-Free), que não utilizem cloro durante o processo, a fim de realizar um tratamento menos agressivo ao meio ambiente (GONÇALVES, 2016).

A hidrólise ácida é utilizada para separar os domínios cristalinos dos amorfos, promove a quebra das partes desordenadas e amorfas da celulose, restando então estruturas em forma de agulhas (CAO *et al.*, 2015). Este processo ocorre baseado em uma cinética de hidrólise mais rápida nas regiões amorfas quando comparado com as regiões cristalinas. Os parâmetros de controle da temperatura, tempo de reação, natureza do ácido e concentração do ácido são essenciais para garantir o alto grau de cristalinidade das partículas de celulose (HAO *et al.*, 2015; FLAUZINO NETO *et al.*, 2013).

As regiões amorfas da celulose não apresentam orientação preferencial de maneira que nessas regiões a cinética da reação de hidrólise é favorecida devido à maior acessibilidade do ácido. Os íons hidrônio atacam as regiões amorfas das fibras, de menor densidade e maior área de contato devido à desorganização das fibras causando uma clivagem hidrolítica das ligações glicosídicas, liberando a região cristalina (TAIPINA, 2012).

Entre as espécies de ácido reportadas na hidrólise ácida, o ácido sulfúrico para a obtenção dos nanocristais de celulose pode ser utilizado em qualquer fonte natural de celulose (HAAFIZ *et al.*, 2014). Gera uma solução coloidal estável, provocada pela repulsão

eletrostática entre os cristais, causada pela carga superficial negativa obtida da substituição dos grupos hidroxila por grupos sulfatos, após hidrólise. Já foi reportado que a utilização de ácido clorídrico não provoca o mesmo efeito, isto é, carregar a superfície dos cristais. Com ácido sulfúrico os cristais não precipitam nem floculam (PEREIRA, 2010).

Como comentado anteriormente, existe um número significativamente grande de trabalhos que investigam as condições de preparação. Porém, um número bastante restrito de trabalhos que abordam o estudo da hidrólise ácida de materiais celulósicos com a utilização de ácidos orgânicos é encontrado na literatura. Esse tipo de estudo possibilita não apenas dimensionar o material residual (celulose não degradada), como também prover informações a respeito de como se dá a degradação da fibra para formação dos nanocristais.

2.4 Referências

- ALVES, Regina Estevam. **Caracterização de fibras lignocelulósicas pré-tratadas por meio de técnicas espectroscópicas e microscópicas ópticas de alta resolução**. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 117 f., 2011.
- AHOLA, S.; OSTERBERG, M.; LAINE, J. **Cellulose nanofibrils-adsorption with poly(amideamine) epichlorohydrin studied by QCM-D and application as a paper strength additive**. *Cellulose*, 15:303-314, 2008.
- ALEMDAR, A., SAIN, M. **Isolation and characterization of nanofibers from agricultural Residues- Wheat straw and soy hulls**. *Bioresource Technology*, 99, 1664, 2008.
- ANGELLIER, H., CHOISNARD, L., BOISSEAU, S. M., OZIL, P., DUFRESNE, A. **Optimization of the preparation of aqueous suspensions of waxy maize starch nanocrystals using a response surface methodology**. *Biomacromolecules* 5, 1545-1551, 2004.
- BENINI, K.C.C.C. **Compósitos de nanocelulose/PHBV: manta microfibrilica por eletrofição**. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Guaratinguetá, 166f., 2015.
- BECK-CANDANEDO, S., ROMAN, M., GRAY, D. G. **Effect of reaction conditions on the properties and behavior of wood cellulose nanocrystal suspensions**. *Biomacromolecules* 6, 1048–1054, 2005.
- BRUM, Sarah Silva. **Caracterização e modificação química de resíduos sólidos do beneficiamento de café para produção de novos materiais**. Dissertação (Mestrado) - Curso de Agroquímica, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 152 f, 2007.
- CAMARGOS, Camilla Henriques Maia de. **Compósitos de Nanocristais e Nanofibrilas de Celulose: Preparação, Caracterização e Potenciais Aplicações em Processos de**

- Restauração de Documentos e Obras de Arte sobre Papel.** Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 131 f., 2016.
- CAO, Y.; JIANG, Y.; SONG, Y.; CAO, S.; MIAO, M.; FENG, X.; FANG, J.; SHI, L. **Combined bleaching and hydrolysis for isolation of cellulose nanofibrils from waste sackcloth.** Carbohydrate Polymers, Inglaterra, v. 131, p. 152–158, 2015.
- CASTRO, Profa. Heizir F. **Papel e Celulose - Processos Químicos Industriais II. Apostila 4.** Escola de Engenharia de Lorena. Universidade de São Paulo. Lorena, 30 p., 2009.
- DAMASIO, Renato Augusto Pereira. **Caracterização e Aplicações de Celuloses Nanofibrilada (Cnf) e Nanocristalina (Cnc).** Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 102 f., 2015.
- DE LIMA, V. H. **Obtenção de nano celulose via hidrólise ácida a partir dos resíduos da produção de cerveja.** Defesa de dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 102 f., 2016.
- DITZEL, Fernanda Isabelle. **Otimização do método de extração de celulose nanocristalina para valorização de resíduos lignocelulósicos.** Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia e Ciência de Materiais, Setor de Ciências Agrárias e de Tecnologia, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 106 f., 2016.
- DODD, D.; CANN, I. K. O. Enzymatic deconstruction of xylan for biofuel production. **Gcb Bioenergy**, v. 1, n. 1, p.2-17, 2009.
- FLAUZINO NETO, Wilson Pires. **Extração e caracterização de nanocristais de celulose a partir de casca de soja, e sua aplicação como agente de reforço em nanocompósitos poliméricos utilizando carboximetilcelulose como matriz.** Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 92 f., 2012.
- FLAUZINO NETO, W. P.; SILVÉRIO, H. A.; DANTAS, N. O.; PASQUINI, D. **Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue - soy hulls.** Industrial Crops and Products, Inglaterra, v. 42, n. 1, p. 480–488, mar. 2013.
- FREITAS, Wagner Luiz da Costa. **Estudo da Casca de Café como Matéria Prima em Processos Fermentativos.** Tese (Doutorado) - Curso de Biotecnologia Industrial, Universidade de São Paulo, Lorena, 118 f., 2016.
- FONSECA, Alessandra de Souza. **Obtenção e modificação de nanofibras celulósicas para produção de nanocompósitos híbrido.** Tese (Doutorado) - Curso de Ciência e Tecnologia da Madeira, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 167 f., 2016.
- GHALI, L.; MSAHLI, S., ZIDI, M., SAKLI, F. **Effect of pre-treatment of Luffa fibers on the structural properties.** Material Letters, 2008.
- GAMBARATO, Bruno Chaboli. **Estabelecimento e Validação de Modelos de Oxidação de Ligninas.** Dissertação (Mestrado) - Curso de Biotecnologia Industrial, Universidade de São Paulo, Lorena, 102 f., 2010.

- GONÇALVES, Luísa Maria Nunes. **Preparação e caracterização de celulose a partir do pseudocaule da bananeira por hidrólise ácida.** TCC (Graduação) - Curso de Engenharia de Materiais, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 56 f., 2016.
- HABIBI, Y.; LUCIA, L. A.; ROJAS, O. J. Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembly, and applications. **Chemical Reviews**, 110, 3479–3500, 2010.
- HAAFIZ, M. K. M.; HASSAN, A.; ZAKARIA, Z.; INUWA, I. M. Isolation and characterization of cellulose nanowhiskers from oil palm biomass microcrystalline cellulose. **Carbohydrate Polymers**, Inglaterra, v. 103, n. 1, p. 119–125, 2014.
- HAO, X.; SHEN, W.; CHEN, Z.; ZHU, J.; FENG, L.; WU, Z.; WANG, P.; ZENG, X.; WU, T. Self-assembled nanostructured cellulose prepared by a dissolution and regeneration process using phosphoric acid as a solvent. **Carbohydrate Polymers**, Inglaterra, v. 123, p. 297–304, jun. 2015.
- HUGGE, M. A.; ROJAS, O. J.; LUCIA, L. A.; SAIN, M., **Cellulosic Nanocomposites: A review**, *Bioresource*, 3, 928-980, 2008.
- JOHN, M. J., THOMAS, S., 2008. **Biofibres and biocomposites.** *Carbohydrate Polymers* 71, 343-364.
- KHALIL, A; DAVOUDPOUR, A, Y; ISLAMA, N, MUSTAPHAA, A; K. SUDESHD DUNGANI, R; M. Jawaid. Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review. **Carbohydrate Polymers.** v99, 649–665. 2014.
- KLEMM, D.; KRAMER, F.; MORITZ, S.; LINDSTRÖM, T.; ANKERFORS, M.; GRAY, D.; DORRIS, A. Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 50, p. 5438-5466, 2011.
- LAVORATTI, Alessandra. **Desenvolvimento e Caracterização de Compósitos Poliméricos poliéster/Nanocelulose.** Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Processos e Tecnologias, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 79 f., 2015.
- MARABEZI, K. **Estudo sistemático das reações envolvidas na determinação dos teores de lignina e holocelulose em amostras de bagaço e palha de cana-de-açúcar.** Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 142 f., 2009.
- MESQUITA, J. L. **Plástico: é preciso reciclar e reduzir consumo. Somos nós os responsáveis.** Estadão. Mar Sem Fim. 02/07/2015. Disponível em:<[https://marsemfim.com.br/e-preciso-
logo-acabar-com-producao-de-lixo-plastico/](https://marsemfim.com.br/e-preciso-logo-acabar-com-producao-de-lixo-plastico/)>. Acesso em: 05 jun. 2018.
- MOON, R., MARTINE, A., NAIRN, J. SIMONSEN, J., YOUNGBLOOD, J. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposite, **Chemical Society Review**, 40, 3941, 2011.
- MORAES, A. de S; GÓES, T.S. de; HAUSEN, M; MORAIS, J. P. S; ROSA, M. de F; MENEZES, A. J. de; MATTOSO, L. H. C; LEITE, F de L. Caracterização morfológica de nanocristais de celulose por microscopia de força atômica. **Matéria (Rio de Janeiro)**, [s.l.], v. 21, n. 2, p.532-540, jun. 2016. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/S1517-707620160002.0050>.

- MOREIRA, Maria Rejane. **Natureza das Interações Celulose-água**. Dissertação (Mestrado) - Curso de Física, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 83 f., 2009.
- MOREIRA, Francys Kley Vieira. **Desenvolvimento de nanocomósitos poliméricos biodegradáveis a partir de pectina, amido e nanofibras de celulose**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. 213p, 2010.
- MUSSATTO, S. I; MACHADO, S. M. E; MARTINS, S. R; TEIXEIRA, C. A. J. Production, composition, and application of coffee and its industrial residues. **Food Bioprocess Technology**, New York, v. 4, n. 5, p. 661±672, July 2011. [10.1007/s11947-011-0565-z](https://doi.org/10.1007/s11947-011-0565-z)
- OGATA, Bruna Harumi. **Caracterização das frações celulose, hemicelulose e lignina de diferentes genótipos de cana-de-açúcar e potencial de uso em biorrefinarias**. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 109 f., 2013.
- PAULA, Paula Gomes de. **Formulação e caracterização de compósito com fibras vegetais e matriz termostática**. 2011 102f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Engenharia e Ciência dos Materiais, Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, 2011.
- PANDEY, A; SOCCOL, C. R; NIGAN, P; BRAND, D; MOHAN, R; ROUSSOS, S. Biotechnological potential of coffee pulp and coffee husk for bioprocesses. **Biochemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 6, n. 2, p. 153- 162, Oct. 2000.
- PEREIRA, André Luís Sousa. **Extração de nanocelulose de fibras vegetais**. 2010. 54 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.
- PEREIRA, A. L. S. **Extração de nanocelulose de fibras vegetais**. 2010. 54f. Trabalho de Conclusão de Curso - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.
- PEREIRA, Lucinéia. **Desenvolvimento de bionanocompósitos e aplicação na conservação de mandioca-salsa**. 2014. 118 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência dos Alimentos, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2014.
- PASQUINI, D. **Polpação organossolve/dióxido de carbono supercrítico de bagaço de cana-de-açúcar**. 2004. 197p. Tese (Doutorado em Ciências - Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2004.
- PASQUINI, D; TEIXEIRA, E; CURVELO, A.A. da S; BELGACEM, N. **Extraction of cellulose whiskers from cassava bagasse and their applications as reinforcing agent in natural rubber**. *Industrial Crops e Products*, v. 32, n. 3, p. 486–490, 2010.
- PEREIRA Jr., N.; COUTO, M.A.P.G.; SANTA ANNA, L.M.M. Biomass of lignocellulosic composition for fuel ethanol production and Théo context of biorefinery. Rio de Janeiro: UFRJ, Ed. **Amiga Digital**, 2008. 45 p. (Series on Biotechnology, 2).

- ROSA, M. F. 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 celulose de fibra de coco.** *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS*, 18. 2008, Porto de Galinhas. Anais.... Porto de Galinhas: 18° Cbecimat, 2008. p. 4050 - 4058.
- ROSA, M. F.; MEDEIROS, E.S.; MALMONGE, J.A.; GREGORSKI, K.S.; WOOD, D.F.; MATTOSO, L.H.C.; GLENN, G.; ORTS, W.J.; IMAM, S.H. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. **Carbohydrate Polymers**, 2010.
- SANTUCCI, B. S.; BRAS, J.; BELGACEM, M. N.; CURVELO, A. A. S.; PIMENTA, M. T. B. Evaluation of the effects of chemical composition and refining treatments on the properties of nanofibrillated cellulose films from sugarcane bagasse. **Industrial Crops and Products**, Inglaterra, v. 91, p. 238–248, 2016.
- SAELEE, K.; YINGKAMHAENG, N.; NIMCHUA, T.; SUKYAI, P. An environmentally friendly xylanase-assisted pretreatment for cellulose nanofibrils isolation from sugarcane bagasse by high-pressure homogenization. **Industrial Crops and Products**, Inglaterra, v. 82, p. 149–160, 2016.
- SILVA, R., HARAGUCHI, S. K., MUNIZ, E. C., RUBIRA, A. F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**. 32, 661-671, 2009.
- SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. **Cellulose Whiskers versus Microfibrils: Influence of the Nature of the Nanoparticle and its Surface Functionalization on the Thermal and Mechanical Properties of Nanocomposites**, *Biomacromolecules*, 10, 425–432, 2009.
- SILVA, Isabela Leão Amaral da. **Propriedades e Estrutura de Compósitos Poliméricos Reforçados com Fibras Contínuas de Juta**. 2014. 110 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia e Ciências de Materiais, Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes, 2014.
- SILVA, J.C. **Biorefinery of lignocellulosic materials: novel products, methods and applications of forest and agricultural feedstocks**. Tese Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, 2015.
- TAIPINA, Márcia de Oliveira. **Nanocristais de celulose: obtenção, caracterização e modificação de superfície**. 2012. 116 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.
- TEIXEIRA, E. de M; CORREA, A. C; PALADIN, P. D. Nanofibras de algodão obtidas sob diferentes condições de hidrólise ácida. **Polímeros**, [s.l.], v. 20, n. 4, p.264-268, 12 nov. 2010. FapUNIFESP. (SciELO) Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/s0104-14282010005000046>>. Acesso em: 15 jun. 2018.
- TEODORO, K. B. R. TEIXEIRA, E de M; CORRÊA, A. C; CAMPOS, A de; MARCONCINI, J. M; MATTOSO, L. H. C. **Whiskers de fibra de sisal obtidos sob diferentes condições de hidrólise ácida: efeito do tempo e da temperatura de**

extração. *Polímeros* [online]. 2011, vol.21, n.4, pp.280-285. Epub Sep 23, 2011. ISSN 0104-1428.<http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282011005000048>

- TOMCZAK, Fabio. **Estudos sobre a estrutura e propriedades de fibras de coco e curauá do Brasil.** 2010. 150 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.
- TUZZIN, Glaiton. **Obtenção de nanofibras de celulose a partir de resíduos da indústria fumageira.** 2015. 106 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Processos e Tecnologias, Centro de Ciências Exatas e Tecnologias, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2015.
- VANESSA, L.; BELTRAMI, R.; SCIENZA, L. C.; ZATTERA, A. J. Efeito do tratamento alcalino de fibras de curauá sobre as propriedades de compósitos de matriz biodegradável. **Polímeros**, Brasil, v. 24, p. 388–394, 2014.
- VIEIRA, Júlia Graciele. **Produção da metilcelulose a partir da celulose do bagaço de cana-de-açúcar usando dois agentes metilantes: sulfato de dimetila e iodometano, para aplicação como aditivo na formulação de argamassas.** 2012. 115 f. Tese (Doutorado) – Curso de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2012.
- VILELA, D. M; PEREIRA, G.V; SILVA, C.F; BATISTA, L, R; SCHWAN, R.F. **Molecular ecology and polyphasic characterization of the microbiota associated with semi-dry processed coffee (*Coffea arabica* L.).** *Food Microbiology*, London, v. 27, n. 8, p. 1128-1135, Dec. 2010.
- ZULUAGA, R.; PUTAUX, J.L.; CRUZ, J.; VÉLEZ, J.; MONDRAGON, I.; GAÑÁN, P. Cellulose microfibrils from banana rachis: Effect of alkaline treatments on structural and morphological features. **Carbohydrate Polymers**, v. 76, p. 51–59, 2009.

CAPÍTULO 3 - PRÉ-TRATAMENTO EM AUTOCLAVE, MICRO-ONDAS E AGITAÇÃO PARA EXPOSIÇÃO DE FIBRAS DE CELULOSE

RESUMO

Resíduos agroindustriais são fontes lignocelulósicas, que quando reaproveitados oferecem benefícios ambientais, e servem como fonte alternativa para extração de celulose. Para isso precisam de tratamento químico, capazes de expor sua estrutura celulósica, retirando materiais como lignina e hemiceluloses. Assim, o objetivo foi estudar diferentes pré-tratamentos empregando casca de café moída (CM), utilizando autoclave (PTAC), micro-ondas (PTMO) e o método de agitação (PTAG) como controle. As PTAC foram pré-tratadas em 5% NaOH (m/v) a 121° C por 30 min, as PTMO foram em 3 ciclos com 100% de potência por 5 min e o PTAG em 5% NaOH a 100°C por 4 horas sob movimentação forte e constante. Em seguida, foram branqueadas com uma solução composta de partes iguais (v:v) de solução acetato (27 g de hidróxido de sódio e 75 ml de ácido acético glacial, diluídos a 1 L de água destilada) e clorito de sódio aquoso (NaClO₂ em água a 1,7% m/m) a 80 °C durante 4 horas. As amostras foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de Absorção no Infravermelho (ATR-FTIR), composição química e massa molar viscosimétrica. Os resultados de composição química mostraram que PTAC após branqueamento (PTAC(B)) retirou maior quantidade de componentes não celulósicos das cascas, apresentando a maior quantidade de holoceluloses extraídas. O pré-tratamento em autoclave foi capaz de expor maior quantidade de fibras de celulose para posteriores reações de hidrólise.

Palavras-chave: Purificação. Branqueamento. Resíduos. Agroindustriais. Casca.

3.1 Introdução

Uma tendência mundial crescente tem sido a utilização máxima dos recursos naturais através de novos processos e produtos, conduzindo ao estudo e exploração de materiais provenientes de fontes naturais renováveis. Dentro deste contexto, a produção de celuloses vem ganhando destaque, pois é um produto natural, produzido a partir de resíduos agrícolas, e pode ser usado para produzir polímeros biodegradáveis, que diferentemente de outros polímeros naturais, apresenta uma maior resistência, além de reduzir a dependência que o país tem com os combustíveis fósseis (CALLISTER JUNIOR, 2007).

O processo de produção da celulose envolve várias etapas, tais como preparação da biomassa, onde a matéria-prima passa pelo processo de secagem e moagem, pré-tratamento, que tem como objetivo a degradação das hemiceluloses e da lignina, deixando assim a celulose exposta para o último procedimento que é a hidrólise. Sendo assim, um pré-tratamento que retire a lignina e hemiceluloses, será eficiente para formar alta quantidade de celulose. Este material com ação de ácidos é hidrolisado em partículas menores, podendo

atingir dimensões de micro e nanoceluloses. Como consequência, tratamentos mais eficientes poderão ter hidrólises mais brandas (MOON et al, 2011).

Neste sentido, o pré-tratamento é determinante e essencial para um bom resultado na hidrólise. Existem diferenciados pré-tratamentos na literatura para a obtenção de celuloses, a maioria empregando hidróxido de sódio (NaOH) (QIN et al, 2008; ROSA *et al.*, 2012, BELTRAMI; SCIENZA; ZATTERA, 2014) constituem-se basicamente de imersão da fibra em solução NaOH sob forte agitação e temperatura controlada.

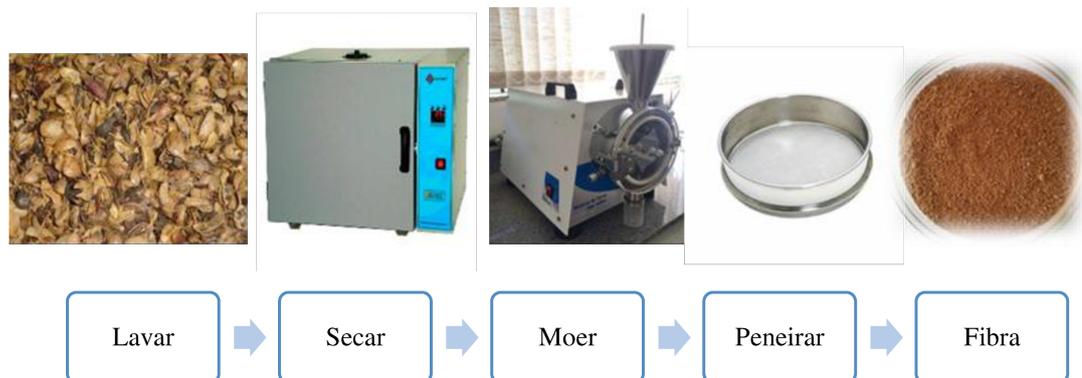
Portanto, o objetivo foi estudar diferente pré-tratamentos como agitação, autoclave e micro-ondas, utilizando temperatura e meio alcalino. Como parâmetro de melhor tratamento foram feitas análises de composição química, massa molar viscosimétrica, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de absorção no infravermelho FTIR.

3.2 Materiais e métodos

Os reagentes utilizados na etapa de pré-tratamento foram hidróxido de sódio P.A (Êxodo Científica), ácido acético P.A glacial (Vetec), clorito de sódio 80% (Sigma-Aldrich) e os equipamentos foram autoclave (Stermax) e micro-ondas (Electrolux). A casca de café utilizada neste projeto foi gentilmente cedida pela fazenda Santa Anesia localizada na cidade de Cássia dos Coqueiros - SP. São resíduos da variedade Arábica constituídos pela casca de café, pergaminho e grãos de café que provém do processo de tratamento a seco do grão.

Cascas moídas (CM): Para retirar sujidades superficiais e evitar o aparecimento de insetos os resíduos foram higienizados com água e secas em estufa micro processada com circulação forçada (QUIMIS) a 80°C, por 12 horas. Após a secagem, foram trituradas em moinho de facas tipo Willey Star ft 50 (FORTINOX, BRASIL) e peneiradas em malha 35 mesh Tyler para garantir a padronização das partículas como demonstrado na Figura 3.1 a seguir.

Figura 3.1 - Processo para cascas moídas.



Fonte: Autoria própria.

Pré-tratamento em Agitação (PTAG): as CM foram submetidas ao tratamento com solução de hidróxido de sódio de 5% (m/v) por 4 h a 100°C sob agitação mecânica forte e intensa, em seguida lavadas com água destilada até sua neutralidade e secas a 40°C durante 24 h em estufa de circulação de ar, conforme a figura 3.2.

Figura 3.2 - Esquema pré-tratamento em agitação.



Fonte: Autoria própria.

Pré-tratamento em Autoclave (PTAC): utilizou-se erlenmeyer de 500 ml (Figura 3.3) onde foi colocado a CM na proporção de 1:20 (m/v) de solução NaOH 5% (m/v), por 30 minutos, a 121°C e 2 atm, este procedimento foi feito apenas uma vez. Após o tratamento na autoclave as fibras foram lavadas com água comum até o pH se ajustar próximo a 7,0, sendo em seguida lavada duas vezes com água destilada. Uma parte da umidade foi retirada com filtração a vácuo. Depois a amostra foi seca durante 24h em estufa de recirculação de ar a 40°C.

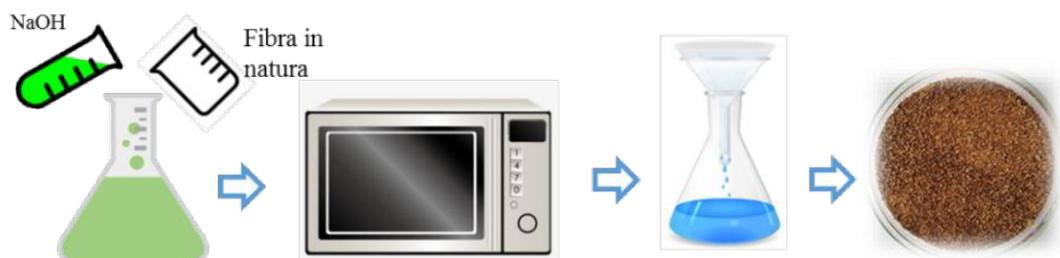
Figura 3.3 - Esquema pré-tratamento em autoclave.



Fonte: Autoria própria.

Pré-tratamento em Micro-ondas (PTMO): colocou-se 5 g de casca em 100 ml de solução de hidróxido de sódio a 5% (m/v) em um erlenmeyer de 500 ml sendo levado em micro-ondas por 5 minutos na potência máxima. Este procedimento foi repetido por duas vezes. Em seguida foi adicionada água fria e a PTMO foi filtrada e lavada com água da torneira até que o pH do eluído fosse de aproximadamente 7 (Figura 3.4) e posteriormente seco a 40°C durante 24 h em uma estufa com circulação de ar.

Figura 3.4 - Esquema pré-tratamento em micro-ondas.



Fonte: Autoria própria

Branqueamento: as fibras foram branqueadas com uma solução composta de partes iguais (v:v) de tampão acetato (27 g de hidróxido de sódio e 75 ml de ácido acético glacial, diluídos a 1 L de água destilada) e clorito de sódio aquoso (NaClO_2 em água a 1,7% m/m). O branqueamento foi realizado a 80 °C durante 4 horas. As PTAG, PTAC, PTMO branqueadas foram filtradas, lavadas com água da torneira até que o pH chegasse a aproximadamente 7 (Figura 3.5). Posteriormente secas a 40 °C durante 24 horas em uma estufa com circulação de ar.

Figura 3.5 - Etapa de branqueamento das fibras pré-tratadas.



Fonte: Autoria própria.

3.2.1 Caracterização química e morfológica das fibras

A seguir estão descritos os procedimentos para determinação da composição química (lignina Klason insolúvel, lignina Klason solúvel, celulose, hemiceluloses e cinzas), massa molar viscosimétrica, microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da CM e PTAG, PTAC e PTMO e espectroscopia de Absorção no Infravermelho (ATR-FTIR) da CM, PTAC e PTMO sem e com branqueamento.

Massa Molar Viscosimétrica (método do ponto único)

As viscosidades intrínsecas das soluções de fibra de celulose foram obtidas através das medidas de fluxo do solvente e das soluções num viscosímetro de Cannon Fenske. O sistema solvente usado foi o Hidróxido de bis(etilenodiamino)cobre (II) e água. O viscosímetro foi mergulhado e fixado em uma cuba de vidro, com água, acoplada a um banho termostaticado na temperatura de 25 °C. A solução solvente (branco) foi composta por 25 ml do Hidróxido de bis(etilenodiamino) cobre (II) e 25 ml de água destilada. Adicionou-se o solvente no viscosímetro e o nível do solvente foi elevado à marca superior do mesmo usando um pipetador, e então o tempo de fluxo do solvente foi medido. O mesmo procedimento foi utilizado usando as soluções de fibras de celulose. As soluções de celulose foram feitas adicionando-se aproximadamente 0,250 g de celulose a 25 ml de água e deixando-se agitar por 2 horas, e em seguida adicionou-se 25 ml de bis (etilenodiamino)cobre (II) e deixou-se agitando por mais duas horas. As viscosidades intrínsecas foram determinadas a partir da equação de Solomon e Ciuta (equação 1) (Solomon e Ciuta, 1962).

$$[\eta] = \frac{\sqrt{(2 \cdot (n_{sp} - \ln n_{rel}))}}{c} \quad (1)$$

Onde: $[\eta]$ é a viscosidade intrínseca; η_{rel} é a viscosidade relativa dada pela razão entre o tempo de escoamento da solução e o tempo de escoamento do solvente; η_{sp} é a viscosidade específica dada por $(\eta_{rel} - 1)$; e C é a concentração da solução em g.mL^{-1} .

Com a obtenção da viscosidade intrínseca ($[\eta]$) é possível encontrar o grau de polimerização da amostra e de posse deste valor, a massa molecular viscosimétrica do polímero pode ser encontrada. O grau de polimerização (GP) e a massa molar viscosimétrica média (M_v) foram obtidos a partir das equações 2 e 3, respectivamente.

$$GP^{0,905} = 0,75 \cdot [\eta] \quad (2)$$

$$M_v = 162 \cdot GP \quad (3)$$

Teor de Lignina Klason Insolúvel

A determinação do teor de lignina Klason insolúvel foi realizada seguindo a norma modificada TAPPI T13M-54. Uma massa de aproximadamente $1 \pm 0,01$ g de amostra seca foi colocada em almofariz com 15,0 ml de solução de ácido sulfúrico 72% (m/m) ($d = 1,6389 \text{ g.mL}^{-1}$), macerada exaustivamente e deixada em repouso por 2 horas a temperatura ambiente (contadas a partir da adição de ácido a amostra). Após esse tempo, a mistura foi transferida para um balão redondo de 1 L, diluída com água destilada para a concentração de ácido sulfúrico de 3% (m/m) (adição de água até que a solução tenha um volume total de 575 ml) e aquecida em refluxo por 4 h. Em seguida, filtrou-se a lignina insolúvel em funil de vidro sinterizado n° 2, previamente seco e tarado. Coletou-se o filtrado para análise posterior de lignina Klason solúvel. O funil com a lignina insolúvel foi seco em estufa a $105 \pm 3^\circ\text{C}$ por 12 horas, resfriado em dessecador até temperatura ambiente e pesado (em uma balança com precisão de 0,0001g).

O conteúdo de lignina insolúvel foi calculado como a percentagem da massa de lignina insolúvel em relação à massa inicial de amostra seca conforme equação (4):

$$\text{Teor de lignina insolúvel \%} = \frac{M_1}{M_2} \times 100 \quad (4)$$

Onde:

% lignina = é o teor percentual de lignina na amostra analisada.

M_1 = a massa(g) de lignina insolúvel seca.

M2 = a massa (g) de amostra seca.

Teor de Lignina Klason Solúvel

A quantidade de lignina solubilizada em meio ácido foi quantificada por meio da espectroscopia na região do ultravioleta de acordo com a norma TAPPI T13M-54 modificada. As soluções para as análises foram preparadas tomando o filtrado da etapa anterior e diluindo-o com água até a concentração final de 0,05 mol.L⁻¹ de ácido sulfúrico. Uma solução de referência de concentração de 0,05 mol.L⁻¹ foi preparada, a partir do ácido sulfúrico 72%. Foram feitas medidas de absorvância do filtrado nos comprimentos de onda de 215 e 280 nm. A concentração (g.L⁻¹) de lignina Klason solúvel foi calculada pela equação (5), onde C (g.L⁻¹) é a concentração de lignina Klason solúvel em meio ácido, A₂₁₅ é o valor da absorvância a 215 nm e A₂₈₀ é o valor da absorvância a 280 nm.

$$C(\text{g.L}^{-1}) = \frac{(4,43 \times A_{215}) - A_{280}}{300} \quad (5)$$

A equação (6) aplica os mesmos princípios da lei de Lambert-Beer. Os dois valores de absorvância refletem a necessidade de se fazer uma correção para os compostos de furfural gerados durante a hidrólise, que interferem na medição da lignina solúvel. A absorvância em 280 nm é, na verdade, uma correção para os compostos de furfural enquanto que a absorvância em 215 nm é uma medida da concentração de lignina solúvel. Portanto, a equação (5) é resultante da resolução simultânea de duas equações:

$$A_{280} = 0,68 C_D + 18 C_L \quad (6)$$

$$A_{215} = 0,15 C_D + 70 C_L \quad (7)$$

Onde:

A₂₈₀ = valor da absorvância a 280 nm.

A₂₁₅ = valor da absorvância a 215 nm.

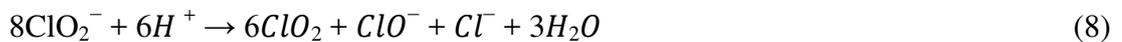
C_D = concentração dos carboidratos (g.L⁻¹)

C_L = concentração da lignina solúvel (g.L⁻¹)

Os valores 0,68 e 0,15 são as absorvidades molares dos produtos de degradação dos carboidratos em 280 e 215 nm, respectivamente e os valores 18 e 70 são absorvidades molares da lignina solúvel em 280 e 215nm, respectivamente.

Obtenção da Holocelulose

A holocelulose é o produto resultante da extração da lignina e é constituída por celulose e hemiceluloses. Este processo de deslignificação utiliza o clorito de sódio e está baseado na reação entre lignina e ClO_2 , ClO^- , produtos estes formados em reações redox de ClO_2^- em meio ácido segundo a equação (8):



O procedimento para obtenção da holocelulose foi realizado pelo método do clorito ácido como descrito por Browning (1967). Uma massa de 5 g de amostra seca foi colocada em um erlenmeyer de 250 ml com 100 ml de água destilada. O erlenmeyer foi colocado em banho-maria, a 75°C e a ele foram adicionados 2,0 ml de ácido acético e 3,0 g de clorito de sódio, nesta ordem, tampando o erlenmeyer para não ocorrer à perda do gás produzido na reação. Após 1 hora, adicionou-se novamente 2,0 ml de ácido acético e 3,0 g de clorito de sódio. Esse processo foi repetido por mais duas vezes. A mistura foi então resfriada a 10°C, filtrada em funil de vidro sinterizado nº2, previamente seco e tarado, e lavada com água destilada a 5°C até que o resíduo fibroso apresentasse coloração esbranquiçada e o pH do eluído fosse igual ao da água utilizada na lavagem. Em seguida, o funil com o resíduo fibroso foi seco em estufa a $105 \pm 3^\circ\text{C}$ por 6 horas, resfriado em dessecador e pesado para se quantificar o rendimento da holocelulose.

Teor de Celulose

A celulose distingue-se analiticamente das hemiceluloses pela sua insolubilidade em soluções alcalinas aquosas. A extração sucessiva da holocelulose (preparada pelo método do clorito ácido) com hidróxido de potássio 5 e 24 % resulta em valores que, somados, representam a fração de hemiceluloses, logo o resíduo fibroso após as duas extrações é designado celulose (BROWNING, 1967).

Transferiu-se 3,0 g de holocelulose seca para um erlenmeyer de 250 ml, adicionou-se 100 ml de solução de KOH (5%) e fez-se uma atmosfera inerte pelo borbulhamento de gás nitrogênio, durante os cinco minutos iniciais da extração para evitar a oxidação da celulose. O erlenmeyer foi vedado e mantido em agitação constante por 2 horas. A mistura foi então filtrada em funil de vidro sinterizado n° 2, lavada com 50 ml de solução de KOH (5%) e em seguida com 100 ml de água destilada. O resíduo fibroso retido no funil foi transferido novamente para o erlenmeyer de 250 ml. O mesmo procedimento de extração foi repetido utilizando solução de KOH (24 %). Para lavagem do resíduo fibroso retido no funil, utilizou-se 25 ml de solução de KOH (24%), 50 ml de água destilada, 25 ml de ácido acético (10%) e 100 ml de água destilada, respectivamente. Após a extração dos componentes solúveis em soluções aquosas de hidróxido de potássio, o resíduo fibroso foi lavado com água destilada até que o filtrado apresentasse pH neutro. O resíduo foi então lavado com 50 ml de acetona, seco a $105 \pm 3^{\circ}\text{C}$ por 6 horas, e pesado. O conteúdo de celulose foi determinado como a percentagem da massa de resíduo em relação à massa inicial de amostra seca, levando em conta o rendimento calculado na obtenção da holocelulose.

Teor de Hemiceluloses

O conteúdo de hemiceluloses foi determinado como a diferença entre os teores de holocelulose e celulose.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise de MEV foi utilizada para caracterizar morfológicamente as fibras (*in natura* e tratadas quimicamente). As amostras foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura Zeiss EVO LS-15 com sistema EDS/EBDS Oxford INCA Energy 250 disponível na Faculdade de Engenharia Química- Universidade Federal de Uberlândia, operando de 15 a 20 kW e utilizando detector de elétrons secundários. As amostras foram fixadas em um suporte, com auxílio de uma fita de carbono autocolante dupla face, e submetidas ao recobrimento metálico com ouro.

Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (ATR-FTIR)

A superfície dos materiais foi caracterizada através de espectroscopia na região do infravermelho por refletância total atenuada, utilizando um espectrofotômetro com transformada de Fourier Nicolet modelo 6700, operando na região de 4000 a 700 cm^{-1} , com resolução de 2 cm^{-1} e 32 varreduras.

Análises estatísticas

As diferenças entre médias mostradas nos resultados das análises de caracterização das fibras foram avaliadas pela análise de variância (ANOVA), utilizando o teste de Tukey, com significância de 5% utilizando o *software* STATISTICA[®] versão 6.0.

3.3 Resultados e discussão

Na Figura 3.6 estão apresentadas as imagens das fibras de café moída (CM), pré-tratadas (PTAC, PTMO e PTAG) com e sem branqueamento. Pode ser observado que nas Figuras 3.6B, 3.6C e 3.6D que para os pré-tratamentos não é possível notar diferenças visuais na coloração. Sendo assim, os tratamentos com hidróxido de sódio (NaOH) nos processos de autoclave, micro-ondas e agitação exerce pouco influencia visualmente no material. Já para amostras PTAC(B), PTMO(B) e PTAG(B) submetidas ao branqueamento, nota-se alteração de cor de marrom para amarelo e branco. Verificou-se que no PTAC(B) ocorreu um aumento da alvura. Isto é possível pois a etapa de branqueamento aplicado aos processos, provoca a remoção de componentes não celulósicos ocorrendo a mudança de cor da fibra (SIRÓ et al, 2011).

Figura 3.6 - Fibra da casca de café moída A) CM, pré-tratada B) PTAG, C) PTAC, D) PTMO, e com branqueamento E) PTAG(B), F) PTAC(B) e G) PTMO(B).



Fonte: Autoria própria.

Segundo Benini (2011) na etapa de branqueamento ocorre a retirada ou redução de constituintes que causam a coloração dos materiais celulósicos, deixando a fibra com alvura. O efeito dos tratamentos químicos na coloração das fibras foi referenciado na literatura por diferentes autores que extraíram celulose de fibras como bagaço de cana-de-açúcar (SAELEE *et al.* 2016), sisal (TEODORO *et al.*, 2011) e *Posidonia oceanica* (FORTUNATI *et al.* 2015).

A composição dos principais constituintes da fibra de café antes e após o tratamento com NaOH é mostrada na Tabela 3.1.

Tabela 3.1- Principais constituintes da CM e PTAG, PTAC, PTMO antes e após branqueamento.

| | | Parâmetros | | | |
|----------------------|----------------|------------|--------------|---------------|---------------|
| | Amostras | Celulose | Holocelulose | Hemiceluloses | Lignina Total |
| | CM | 20,51±1,26 | 36,20±3,31 | 15,68±2,03 | 32,55±0,76 |
| | PTAC | 45,95±0,39 | 65,31±0,64 | 19,45±0,42 | 30,17±5,31 |
| Pré- tratadas | PTMO | 38,19±0,12 | 69,66±0,55 | 31,32±0,77 | 22,14±0,90 |
| | PTAG | 33,90±1,06 | 58,90±1,04 | 28,90±1,02 | 37,90±0,45 |
| Branqueadas | PTAC(B) | 61,01±0,77 | 87,56±1,51 | 26,55±0,90 | 9,55±4,20 |
| | PTMO(B) | 47,37±0,41 | 79,46±1,77 | 32,05±1,37 | 5,67±1,39 |
| | PTAG(B) | 34,20±1,03 | 61,90±1,04 | 24,70±1,02 | 35,9±0,45 |

Os resultados são relativos à massa de amostra seca e estão expressos como % média ± desvio padrão.

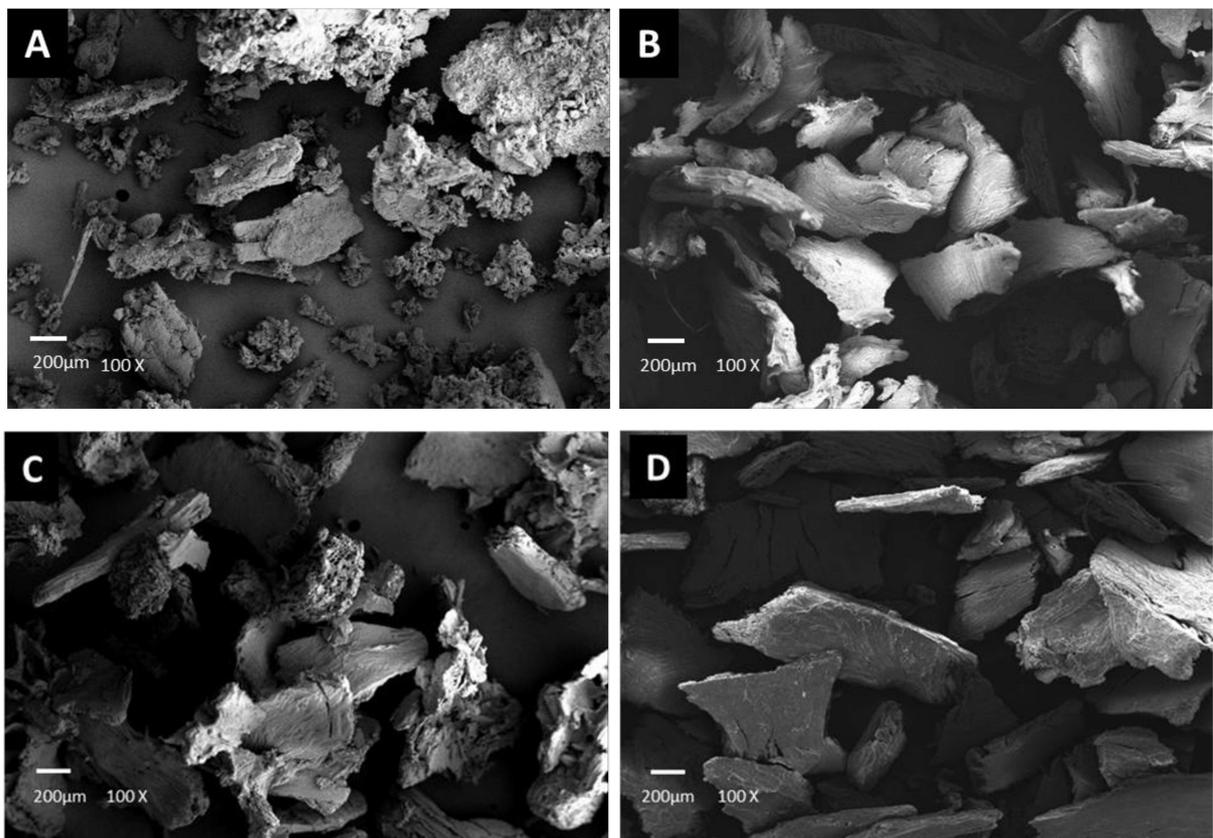
Fonte: Autoria própria

Os resultados mostram que após os processos houve aumento do conteúdo de celulose e diminuição dos demais, indicando que o tratamento realizado disponibilizou mais celulose para futuro processo de hidrólise. Com os tratamentos químicos e o branqueamento ocorreu à purificação dos resíduos, e o teor de holocelulose aumentou tanto na etapa de pré-tratamento como depois do branqueamento. Bekalo e Reinhardt (2010) relatam que a casca de café tem de 19% a 26% de celulose, valores similares que ao observado neste trabalho para CM.

Os teores de celulose aumentaram após os tratamentos químicos aplicados às fibras porque as hemiceluloses e a lignina, que são macromoléculas amorfas, são removidas, deixando o material mais concentrado em celulose. Essa deslignificação ocorre por meio da dissolução da lignina em meio alcalino. Isso demonstra que os métodos utilizados podem ser usados para a purificação da fibra.

Com a análise de microscopia foi possível verificar as características das fibras quanto à morfologia e ao aspecto superficial, avaliando o efeito dos tratamentos químicos sobre as fibras. As imagens de microscopia das fibras *in natura* e pré-tratadas estão apresentadas na Figura 3.7.

Figura 3.7 - Micrografias da A) CM, B) PTAC, C) PTMO e D) PTAG



Fonte: Autoria própria

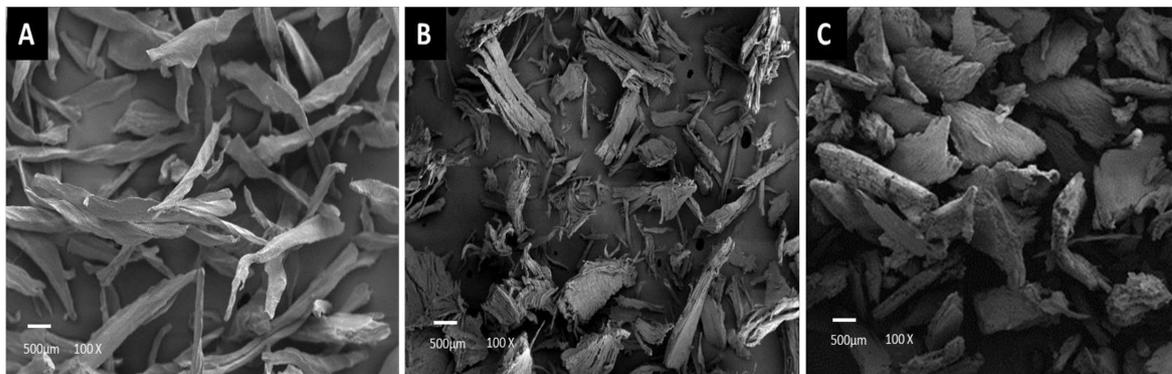
A morfologia das cascas de café *in natura* (Figura 3.7 A), visualmente exibiu forma e tamanho irregular, mostrando uma superfície compacta, associada à presença de ceras e extrativos, além dos constituintes amorfos como a lignina e as hemiceluloses. Observa-se também que a micrografia sugere células com parede celular espessa, igual ao que foi observado em outras fibras como Sisal e Curauá (SILVA, 2018).

As fibras tratadas tanto em autoclave (Figura 3.7 B) como no micro-ondas (Figura 3.7 C), assim como as tratadas com agitação e aquecimento (Figura 3.7 D) apresentaram uma superfície rugosa, praticamente sem material particulado. Após estes tratamentos observa-se uma morfologia menos compacta e uma superfície característica de um sólido que teve constituintes removidos em comparação com a CM (Figura 3.7 A). O tratamento alcalino resultou em fibras com superfície rugosa, ou seja, com presença de reentrâncias que aumentam a área de contato. Observa-se que as fibras tratadas em agitação (Figura 3.7 D) ficaram visualmente iguais as dos outros dois processos.

Esta modificação da morfologia da fibra após as etapas de tratamento químico também foi observado no trabalho de Mariano *et al.* (2016) para fibras de sisal tratadas com solução alcalina de hidróxido de sódio (10% m/v) e branqueadas com solução de peróxido de hidrogênio (40% v/v) e ácido acético (45% v/v).

Assim, a etapa de branqueamento foi responsável por descompactar ainda mais a parede celular, levando a uma morfologia ainda mais rugosa e com fibrilas evidentes e mais cheia de reentrâncias (Figura 3.8). A redução dos diâmetros das fibrilas é resultado do processo de desfibrilação acentuado causado pela remoção de lignina residual. Desta forma, a fibra branqueada exhibe uma superfície de fibrilas uniformes finas e soltas, que indica a remoção de componentes amorfos (LU *et al.*, 2013; SAELEE *et al.*, 2016).

Figura 3.8 - Micrografia das fibras branqueadas A) PTAC(B), B) PTMO(B) e C) PTAG(B).



Fonte: Autoria própria.

Após branqueamento, nota-se que alguns feixes de fibras ficaram mais expostos. A maior parte do conteúdo sólido visualizado anteriormente na CM (Fig. 3.7A) foi retirada durante o processo, deixando a superfície mais limpa e suscetível ao ataque ácido.

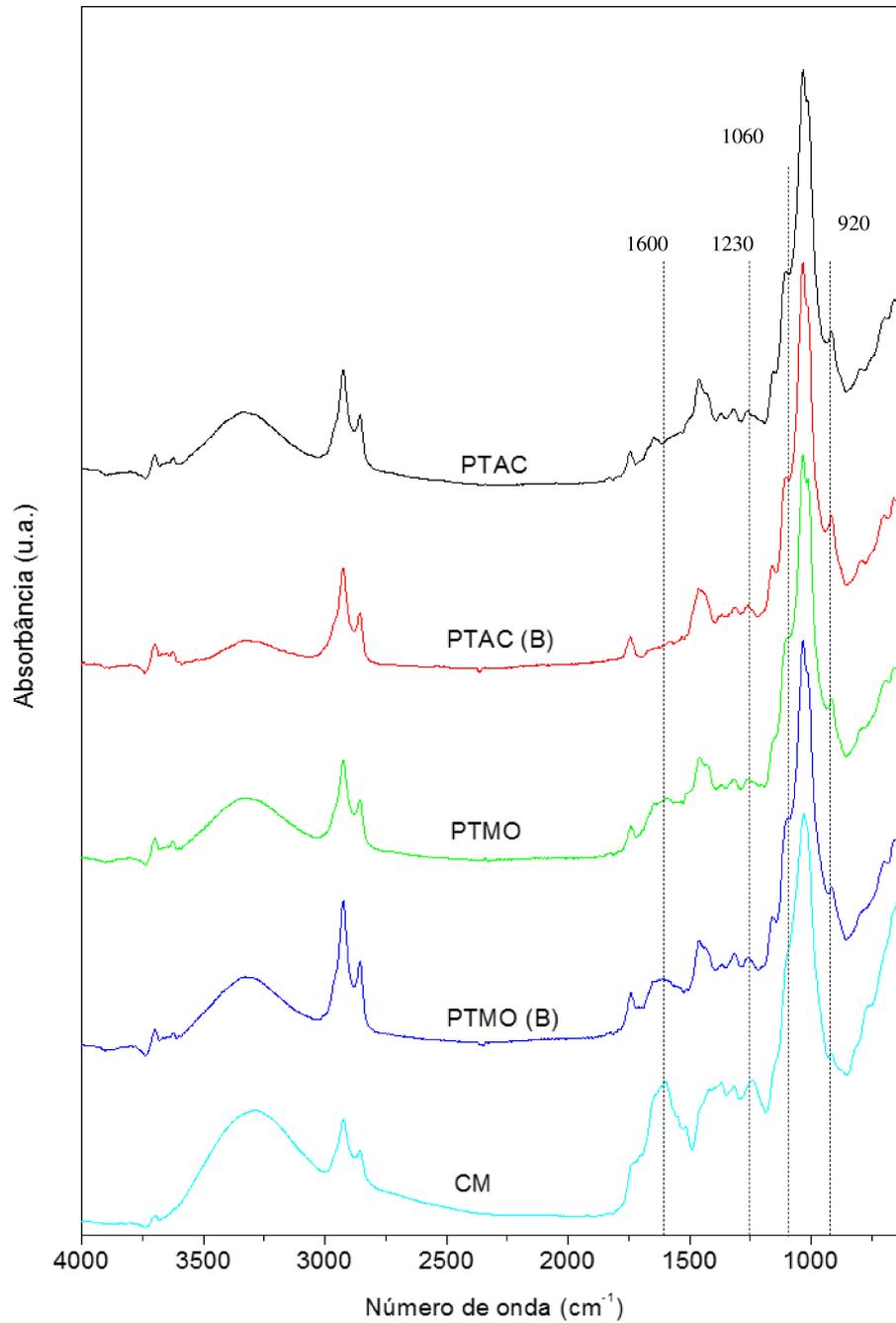
A espectroscopia de absorção no infravermelho tem sido muito utilizada na pesquisa com materiais celulósicos, pois representa um método simples de obter informações diretas sobre as mudanças que ocorrem após diferentes tratamentos químicos (ROSA, 2012). Neste trabalho a espectroscopia no infravermelho foi utilizada para avaliar a remoção das hemiceluloses e da lignina com os pré-tratamentos utilizados.

A Figura 3.9 mostra os espectros no infravermelho para CM e PTAC, PTMO sem e com branqueamento (PTAC(B) e PTMO(B)).

O pico a 1600 cm^{-1} no espectro da CM é atribuído aos grupos éster acetil e urônicos de hemiceluloses ou a ligação éster do grupo carboxílico de ácidos ferúlico e p-cumárico da lignina e/ou hemiceluloses (SUN *et al.*, 2005). Este pico diminui para os outros espectros, sendo que praticamente desaparece no espectro de PTAC branqueada, devido à remoção significativa de hemiceluloses e lignina, relacionada com a purificação. No espectro da CM a banda próxima a 1230 cm^{-1} refere-se a deformação assimétrica axial de $=\text{C}-\text{O}-\text{C}$, que é geralmente observada quando grupos como éter, éster e fenol estão presentes (SIQUEIRA *et al.*, 2010b). Este pico também diminui nos espectros das amostras tratadas, evidenciando remoção de lignina por meio dos tratamentos químicos empregados.

Os picos discretos a 1060 e 920 cm^{-1} estão associados com os estiramentos C-O e C-H da celulose (ALEMDAR E SAIN, 2008), estes picos apareceram em todos os espectros, exceto no espectro de CM. O crescimento destes picos indica que houve aumento da percentagem de celulose.

Figura 3.9 - Espectros de FTIR de CM, PTAC, PTMO, PTAC(B) e PTMO(B).



Fonte: Autoria própria.

O comportamento da cadeia isolada de celulose em meio a um solvente pode ser expresso como a viscosidade de uma solução polimérica em determinada concentração (DELPECH *et al.*, 2007). Assim, os resultados de grau de polimerização (GP) e da massa molar viscosimétrica (Mv) são apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Valores do grau de polimerização (GP) e a massa molar viscosimétrica (Mv) da PTAC e PTMO após branqueamento.

| | | GP | Mv |
|------------|------|---------------------------|-------------------------------|
| Branqueada | PTAC | 255,24±14,45 ^a | 41349,65±2342,43 ^a |
| | PTMO | 263,81±13,45 ^a | 42738,56±2180,34 ^a |

Letras iguais na mesma coluna não houve diferença significativa em nível de 5%.

Fonte: Autoria própria

Os valores de Mv não mostraram diferenças significativas entre as fibras branqueadas tratadas em autoclave e micro-ondas, sendo assim os dois processos levaram ao mesmo nível de degradação/preservação das fibras.

3.4 Conclusão

A partir dos resultados de composição química foi verificado que as fibras tratadas em autoclave após a etapa de branqueamento apresentaram maior concentração de celulose, sendo mais eficiente na retirada de material não celulósico.

As imagens de micrografias das fibras tratadas não apresentaram, visualmente, diferenças significativas com relação aos tratamentos utilizados. Sendo que após o branqueamento as fibras tratadas em autoclave apresentaram-se mais finas e soltas enquanto as tratadas em micro-ondas e com agitação com aglomerações.

Análises de FTIR e Mv não apresentaram modificações expressivas entre os tratamentos utilizados.

3.5 Referências

ALEMDAR, A., SAIN, M. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues - wheat straw and soy hulls. **Bioresource Technology**, 99, 1664- 1671, 2008.

BENINI, K.C.C.C. **Desenvolvimento e caracterização de compósitos poliméricos reforçados com fibras lignocelulósicas: HIPS/fibra da casca do coco verde e bagaço de cana de açúcar**, 2011. 125f. Dissertação (Mestrado) -Engenharia Mecânica – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Guaratinguetá, 2011.

BELTRAMI, Lilian Vanessa Rossa; SCIENZA, Lisete Cristine; ZATTERA, Ademir J. Efeito do tratamento alcalino de fibras de curauá sobre as propriedades de compósitos de matriz biodegradável. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, Caxias do Sul, v. 24, n. 3, p.388-394, 2014. Fap UNIFESP (SciELO). Disponível em: <http://dx.doi.org/10.4322/polimeros.2014.024>>. Acesso em: 02 jul. 2018.

- BEKALO, S. A.; REINHARDT, H.-W. Fibers of coffee husk and hulls for the production of particleboard. *Materials and Structures*, 43(8), p. 1049–1060, 2010.
- BRUM, S. S; BIANCHI, M. L; SILVA, V.L da; GONÇALVES, M; GUERREIRO, M. C; OLIVEIRA, L. C. A. de. **Preparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do café.** *Química Nova*, 31(5), p. 1048– 1052, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422008000500019>>. Acesso: 02 jul. 2019.
- CALLISTER JUNIOR, W. D. *Materials science and engineering: an introduction*. 7. ed. John Wiley & Sons, 2007.
- CHERIAN, B. M; LEÃO, A. L; DE SOUZA, S.F; THOMAS, S; POTHAN, L.A; KOTTAISAMY, M. Isolation of nanocellulose from pineapple leaf fibres by steam explosion. *Carbohydrate Polymers*, v.81, n.3, p. 720–725, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.03.046>>. Acesso em: 02 jul. 2019.
- ERTAS, M.; ACEMIOGLU, B.; ALMA, M. H.; USED TO, M. Removal of methylene blue from aqueous solution using cotton stalk, cotton waste and cotton dust. **Journal of Hazardous Materials**, Holanda, v. 183, n. 1–3, p. 421–427, 15 nov. 2010.
- FLAUZINO NETO, W. P.; SILVÉRIO, H. A.; DANTAS, N. O.; PASQUINI, D. **Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue - soy hulls.** *Industrial Crops and Products*, Inglaterra, v. 42, n. 1, p. 480–488, mar. 2013.
- FORTUNATI E., LUZI F., PUGLIA D., PETRUCCI R., KENNY J.M., TORRE L. **Processing of PLA nanocomposites with cellulose nanocrystals extracted from Posidonia oceanica waste: innovative reuse of coastal plant.** *Industrial Crops and Products*, Inglaterra, v. 67, p. 439–447, maio 2015.
- GONÇALVES, L. M. N. **Preparação e caracterização de celulose a partir do pseudocaule da bananeira por hidrólise ácida.** 2016. 56 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia de Materiais, Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2016.
- GOMES, M. de A. **Propriedades mecânicas de compósitos poliméricos reforçados com fibras de folhas de abacaxizeiro (palf).** 2015. 158 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia e Ciência dos Materiais, Centro de Ciências e Tecnologias, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, 2015.
- LU, H.; GUI, Y.; ZHENG, L.; LIU, X. Morphological, crystalline, thermal and physicochemical properties of cellulose nanocrystals obtained from sweet potato residue. *Food Research International*, Inglaterra, v. 50, n. 1, p. 121–128, jan. 2013.
- MOON, R. J; MARTINI, A.; NAIRN, J.; SIMONSEN, J.; YOUNGBLOOD, J. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chemical Society*, v. 40, n. 7, p. 3941-3994, 2011.
- OLIVEIRA, J. P. **Obtenção de fibras e nanocrístais de celulose a partir de cascas de arroz e de aveia e suas aplicações em hidrogel.** 2016. 61p. Dissertação (Mestrado) –

Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

- PEREIRA, L. **Desenvolvimento de bionanocompósitos e aplicação na conservação de mandioquinha-salsa.** 2014. 118 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência dos Alimentos, Ciência dos Alimentos, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2014.
- PIRES, Eduardo Nascimento. **Efeito do tratamento de superfície em fibras de juta no comportamento mecânico de compósitos de matriz epóxi.** 2009. 73 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.
- QIN, C.; SOYKEABKAEW, N.; XIUYUAN, N.; PEIJS, T. The effect of fibre volume fraction and mercerization on the properties of all-cellulose composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 71, p. 458–467, 2008.
- NASCIMENTO, S. A. do; REZENDE, C. A. **Obtenção de whiskers de celulose a partir das folhas de capim elefante para aplicação em nanocompósitos poliméricos.** Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Natal, p. 9074-9084. 06 nov. 2016.
- RAMOS, L. A.; ASSAF, J. M.; EL SEOUD, O. A.; FROLLINI, E. Influence of the supramolecular structure and physicochemical properties of cellulose on its dissolution in a lithium chloride/N,N-dimethylacetamide solvent system. *Biomacromolecules*, v.6, n.5, p.2638-2647, 2005.
- ROSA, S. M. L. **Isolamento de nanocristais de celulose de resíduos agrícolas e emprego em nanocompósitos de polipropileno.** 2012. 116 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.
- ROSA, M. F.; MEDEIROS, E.S.; MALMONGE, J.A.; GREGORSKI, K.S.; WOOD, D.F.; MATTOSO, L.H.C.; GLENN, G.; ORTS, W.J.; IMAM, S.H. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. **Carbohydrate Polymers**, 2010.
- ROSA, M. F.; MEDEIROS, E. S.; IMAM, S. H.; NASCIMENTO D. M.; MONTEIRO, A. K.; MALMONGE J. A.; Mattoso, L. H. C. Nanocelulose de fibras de coco imaturo para aplicação em nanocompósitos. In V Workshop de Rede de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio, São Carlos, 2009. **Anais V Workshop de Rede de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio**, São Paulo.
- SIRÓ, I.; PLACKETT, D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. *Cellulose*, França, (2010) 17:459–494
- SAELEE, K.; YINGKAMHAENG, N.; NIMCHUA, T.; SUKYAI, P. **An environmentally friendly xylanase-assisted pretreatment for cellulose nanofibrils isolation from sugarcane bagasse by high-pressure homogenization.** *Industrial Crops and Products*, Inglaterra, v. 82, p. 149–160, 2016.
- SANTOS, R. M.; FLAUZINO NETO, W. P.; SILVÉRIO, H. A.; MARTINS, D. F.; DANTAS, N. O.; PASQUINI, D. **Cellulose nanocrystals from pineapple leaf, a new**

approach for the reuse of this agro-waste. *Industrial Crops and Products*, Inglaterra, v. 50, p. 707– 714, out. 2013.

SHELTAMI, R. M.; ABDULLAH, I.; AHMAD, I.; DUFRESNE, A.; & KARGARZADEH, H. Extraction of cellulose nanocrystals from mengkuang leaves (*Pandanus tectorius*). **Carbohydrate Polymers**, Inglaterra, v. 88, n. 2, p. 772–779, abr. 2012.

SIQUEIRA, G., BRAS, J., DUFRESNE, A., 2010 b. Luffa cylindrical as lignocellulosic source of fiber, microfibrillated cellulose, and cellulose nanocrystals. *Bioresources* 5(2), 727- 740.

SAELEE, K.; YINGKAMHAENG, N.; NIMCHUA, T.; SUKYAI, P. **An environmentally friendly xylanase-assisted pretreatment for cellulose nanofibrils isolation from sugarcane bagasse by high-pressure homogenization.** *Industrial Crops and Products*, Inglaterra, v. 82, p. 149–160, 2016.]

SUN, X.F., XU, F., SUN, R.C., FOWLER, P., BAIRD, M.S., 2005. Characteristics of degraded cellulose obtained from steam-exploded wheat straw. *Carbohydrate Research* 340, 97– 106.

TEODORO, K. B. R. Whiskers de fibra de sisal obtidos sob diferentes condições de hidrólise ácida: efeito do tempo e da temperatura de extração. **Polímeros**, [s.l.], v. 21, n. 4, p.280-285, 23 set. 2011. FapUNIFESP (Scielo). Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/s0104-14282011005000048>>. Acesso em: 02 jun. 2018.

CAPÍTULO 4 - ESTUDO DA HIDRÓLISE ÁCIDA DAS FIBRAS DE CAFÉ COM ÁCIDOS ORGÂNICOS

RESUMO

O método mais utilizado para obtenção de nanocristais de celulose tem sido a hidrólise ácida. Atualmente, o ácido sulfúrico é o mais empregado na hidrólise de fibras para reduzir em estruturas menores de celuloses. Contudo, tem elevado impacto ambiental e custo de recuperação. Neste sentido, o objetivo deste trabalho é a obtenção de celulose micro e/ou nano cristalina a partir resíduos agroindustriais de café utilizando ácidos orgânicos. Foram utilizadas fibras pré-tratadas em autoclave com 5% de NaOH, a 121°C por 30 min e branqueadas (PTAC(B)). As reações de hidrólise foram empregando-se ácido sulfúrico (S), fosfórico (F), butírico (B), tartárico (T), cítrico (C) e oxálico (O). Sendo que, o ácido sulfúrico foi utilizado como controle a 50% (v/v), a 40°C por 40 min e os demais ácidos em 50% (v/v), a 80°C durante 40 min. O material foi caracterizado por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR), cristalinidade por difração de raios-X (DRX), composição química e massa molar viscosimétrica. Os resultados indicaram que os ácidos utilizados reduziram os tamanhos das fibras de celulose em partículas micro.

Palavras-chave: Casca de café. Hidrólise ácida. Ácidos orgânicos. Difração de Raio X.

4.1 Introdução

O uso de fibras naturais como agente de reforço em matrizes poliméricas, tem se revelado bastante promissor, devido à sua larga abundância, caráter renovável e sustentabilidade ao meio ambiente além de proporcionarem materiais de alto desempenho mecânico (HABIBI *et al.*, 2010; PENG *et al.*, 2011). Entre outros pontos relevantes que estimulam o seu emprego destacam principalmente seu caráter biodegradável, baixo custo e o fato de serem obtidas a partir de fontes naturais renováveis altamente abundantes (AZEREDO *et al.*, 2009; HENRIQUE *et al.*, 2013). Dentro deste contexto, muitos estudos vêm sendo realizados para isolar a celulose de resíduos agroindustriais utilizando-se vários métodos, entre eles os tratamentos físicos, químicos e enzimáticos. Sendo que a hidrólise ácida é o tratamento químico mais abordado na literatura pois este gera partículas coloidais de alta cristalinidade. Segundo Dufresne e Belgacem (2010) estas partículas apresentam-se com aspecto físico de finas hastes aciculadas de dimensões nanométricas, geralmente são obtidos nanocristais cujas dimensões estão entre 100 a 400 nm de comprimento e diâmetros inferiores a 10 nm.

Um dos aspectos que influencia nas propriedades da celulose produzida é o tipo de ácido empregado em sua extração, devido ao fato de incorporar cargas sobre sua superfície

resultando em material altamente estável (ANGELLIER *et al.*, 2004). O uso de ácido sulfúrico na hidrólise é o mais reportado (TEODORO, 2011; GONÇALVES, 2016) e estudos revelam que este elimina regiões amorfas e introduz cargas negativas na superfície das partículas devido à inserção dos grupos sulfato resultando em suspensões estáveis (BECK-CANDANEDO *et al.*, 2005).

Esta estabilidade não é alcançada quando a hidrólise é realizada com ácido clorídrico ou ácido nítrico como reportado por Araki (1998), devido à ausência de uma força de repulsão eletrostática entre as partículas, resultando solução instável. Desta forma, o ácido sulfúrico se tornou o mais empregado na hidrólise da celulose, uma vez que garante a estabilidade coloidal das suspensões produzidas, um passo importante na dispersão destes em matrizes solúveis em água (MARTINS *et al.*, 2015).

Apesar do ganho em estabilidade, a incorporação de grupos sulfatos na superfície da celulose após a hidrólise, exerce efeito catalítico nas suas reações de degradação térmica (DOS SANTOS *et al.*, 2013; SILVÉRIO *et al.*, 2013). Esta substituição dos grupos - OH da celulose por grupos sulfatos, acarreta na diminuição da energia de ativação para a degradação das cadeias de celulose (ROMAN e WINTER, 2004), ou seja, em geral, os nanocristais de celulose obtidos via hidrólise com ácido sulfúrico degradam-se em temperaturas menores do que sua fibra de origem.

O uso de outros ácidos fortes como o ácido clorídrico já foi estudado para a obtenção de nanocristais de celulose (ROMAN e WINTER, 2004; WANG; DING e CHENG, 2007); este estudo revela que o uso de ácido clorídrico para a hidrólise aumenta a estabilidade térmica das nanopartículas, mas como os íons cloretos são facilmente eliminados com repetidas lavagens com água, não há forças eletrostáticas suficientes para causar repulsão entre as partículas e conseqüentemente há um alto nível de formação de agregados.

Neste trabalho é proposto o estudo da extração e caracterização de celulose da casca de café empregando-se ácidos orgânicos (fosfórico, cítrico, butírico, tartárico e oxálico), investigando as propriedades das estruturas resultantes, comparando-as com o material extraído com ácido sulfúrico, como controle. Foram realizadas as caracterizações das fibras, por MEV, FTIR, DRX, composição química e Mv.

4.2 Materiais e métodos

As análises foram realizadas com os seguintes ácidos: ácido sulfúrico (Synth), ácido fosfórico (Synth), ácido butírico (Synth), ácido tartárico (Synth), ácido cítrico (Synth) e ácido

oxálico (Synth), hidróxido de sódio P.A (Êxodo Científica) e o equipamento autoclave (Stermax). Para a realização da diálise após a hidrólise ácida, foram utilizadas membranas de celulose da SERVAPOR® dialysis tubing MWCO 12.000 – 14.000, com diâmetro de 20 mm, da marca SERVA. O fechamento das mesmas foi feito com presilhas de 75 mm de comprimento, da marca *Spectrum Laboratories, Inc.*

4.2.1 Extração das fibras

A extração foi feita utilizando as fibras pré-tratadas em autoclave com 5% de NaOH, a 121°C por 30 min e branqueadas (PTAC(B)) por hidrólise ácida empregando-se soluções de ácidos orgânicos 50% (v/v) a 80°C por 40 min, na proporção de 1 g de fibra para 20 ml de solução sob agitação vigorosa e constante. Como controle foi realizada reação com ácido sulfúrico 50% (v/v) à 40°C por 40 min. A suspensão resultante foi submetida à centrifugação e diálise em água para a remoção do excesso de ácido (pH entre 6 e 7).

4.2.2 Caracterização química e morfológica da fibra

Os procedimentos para determinação da composição química (lignina Klason insolúvel, lignina Klason solúvel, celulose, hemiceluloses), FTIR-ATR, Mv e MEV das fibras após hidrólise com ácidos orgânicos são os mesmos descritos no capítulo 3. Adicionalmente as amostras foram analisadas pro DR-X que é descrito a seguir.

Difratometria de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um difratômetro de raios X da marca Bruker modelo D8 Advance ECO no Laboratório de Multiusuários da UFU, com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$, voltagem de 40 kV, corrente de 40 mA, varredura 0,05 (2 θ /5s) para valores de 2 θ entre 10 e 50°.

A partir dos dados obtidos foi possível calcular os índices de cristalinidade, utilizando a Equação (9) definida pelo método empírico de SEGAL (1959).

$$\%IC = \left[1 - \frac{I_{am}}{I_{200}} \right] \times 100 \quad eq. (7)$$

Na qual:

I_c = índice de cristalinidade em porcentagem;

I_{200} = máxima intensidade do pico de difração que representa a fase amorfa e cristalina na vizinhança de $2\theta = 22,5^\circ$;

I_{am} = vale mínimo do pico de difração que representa o material amorfo na região de $2\theta = 18^\circ$.

4.3 Análises estatísticas

As diferenças entre médias mostradas nos resultados das análises de caracterização das fibras foram avaliadas pela análise de variância (ANOVA), utilizando o teste de Tukey, com significância de 5%, utilizando o *software* STATISTICA[®], versão 6.0.

4.4 Resultados e discussões

A Tabela 4.1 a seguir mostra os resultados das análises físico-químicas. Não houve diferenças significativas entre os valores obtidos dos constituintes sob as diferentes condições de hidrólise com os ácidos orgânicos com a fibra PTAC(B).

Tabela 4.1 - Composição química da hidrólise dos ácidos orgânicos e sulfúrico.

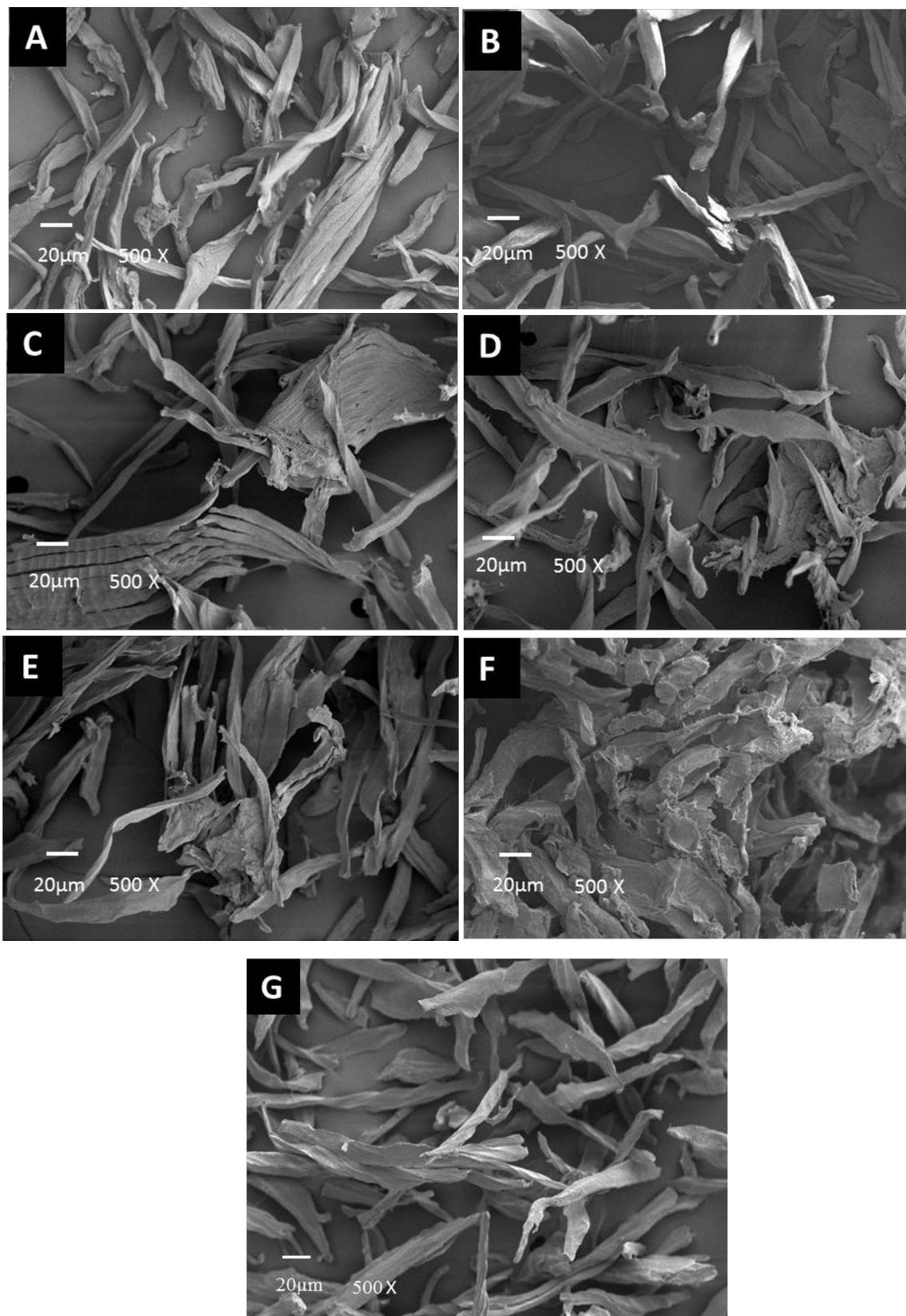
| Amostras | Celulose | Holocelulose | Hemiceluloses | Lignina Total |
|-----------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|------------------------|
| PTAC(B) | 61,01±0,77 ^{a b} | 87,56±1,51 ^{a b} | 25,55±0,90 ^{a b} | 9,55±4,20 ^a |
| Ácido Sulfúrico | 66,2±1,25 ^{a b} | 90,90±1,03 ^{a b} | 24,70±1,02 ^{a b} | 9,38±3,20 ^a |
| Ácido Fosfórico | 61,89±0,84 ^a | 91,26±0,72 ^{a b} | 29,37±0,38 ^a | 8,78±4,70 ^a |
| Ácido Butírico | 63,76±0,19 ^{a b} | 92,67±0,39 ^a | 28,91±0,21 ^a | 9,44±4,10 ^a |
| Ácido Cítrico | 67,93±0,87 ^c | 93,12±0,51 ^a | 25,20±0,39 ^{b c} | 9,23±4,20 ^a |
| Ácido Tartárico | 67,97±0,12 ^c | 92,60±0,19 ^a | 24,64±0,30 ^b | 9,15±3,90 ^a |
| Ácido Oxálico | 63,03±1,45 ^{a b} | 90,77±1,98 ^{a b} | 27,74±0,90 ^a | 9,17±0,00 ^a |

*Médias seguidas pela mesma letra nas mesmas colunas não diferem significativamente entre si, a 5 % de probabilidade, pelo teste t.

Fonte: Autoria Própria

As micrografias da fibra PTAC(B) e das fibras hidrolisadas com os ácidos orgânicos e o sulfúrico estão apresentadas na Figura 4.1.

Figura 4.1 - Micrografias das fibras após hidrólise: A) fosfórico B) cítrico C) butírico D) tartárico E) oxálico, F) sulfúrico, G) PTAC(B)

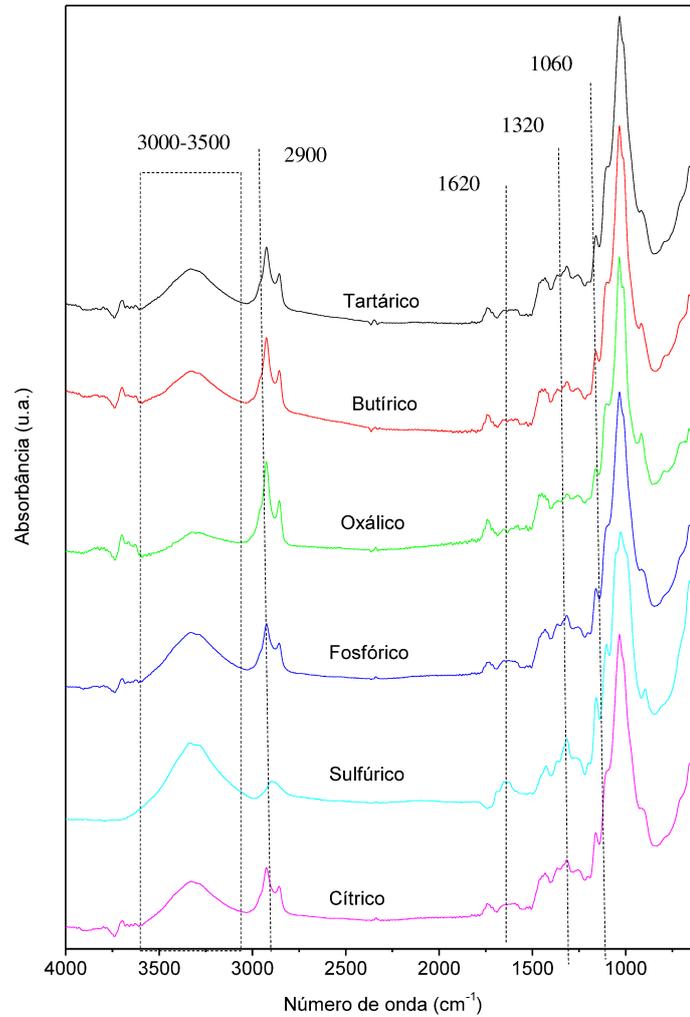


Fonte: Autoria Própria

Com a análise de microscopia (Figura 4.1) foi possível verificar as características das fibras quanto à morfologia e ao aspecto superficial e avaliar os efeitos da hidrólise sobre a superfície das mesmas. Comparando a micrografia da PTAC(B) (Figura 4.1 G) com as micrografias após a hidrólise com os ácidos (Figuras 4.1 A, B, C, D, E e F) observa-se que todos mostraram finas partículas soltas com algumas aglomeradas. Sendo assim, após a hidrólise não houve modificação significativa (visualmente) nas fibras.

Os espectros de FTIR exibidos na Figura 4.2 mostram que os espectros dos ácidos orgânicos mantiveram os mesmos grupos funcionais.

Figura 4.2 - Espectros de FTIR das hidrólises dos ácidos orgânicos e ácido sulfúrico.



Fonte: Autoria Própria.

Todas as amostras apresentam o mesmo perfil característico de celulose, com uma banda por volta de 3000-3500 cm^{-1} atribuída aos grupos OH presentes na estrutura da celulose. Os picos em torno de 2900 estão relacionados ao estiramento do CH alifático.

Os picos por volta de 1620 cm^{-1} podem ser atribuídos à vibração da deformação angular H-O-H de água adsorvida nas amostras. A banda estreita em torno de 1320 cm^{-1} está relacionada à deformação assimétrica do estiramento C-O característico de celulose. Os picos em torno de 1060 cm^{-1} estão associados com os estiramentos C-O e C-H da celulose (ALEMDAR e SAIN ,2008), estes picos aparecem em todos os espectros. O crescimento destes picos indica que houve aumento da percentagem de celulose.

O grau de polimerização (GP) e a massa molar viscosimétrica (M_v) das amostras são apresentados na Tabela 4.2. Esses valores relacionam-se às condições de hidrólise utilizadas. Quanto mais drásticas são as condições de hidrólise (temperatura, tempo, concentração do ácido e razão ácido/amostra), menor é o tamanho das moléculas da celulose e da M_v , devido uma maior degradação da celulose (FLAUSINO NETO, 2012). Souza (2009) observou M_v de 108.000 para celulose de bagaço de cana e 160.000 para pasta celulósica da Rodhia usada como padrão para reações de hidrólise com ácido nítrico e etanol.

Houve uma diminuição no GP das fibras hidrolisadas com ácido sulfúrico, como já era esperado, ocorreu degradação das cadeias de celulose devido ao ataque do ácido forte. Este efeito na diminuição da M_v e no GP é bastante evidente quando se compara aos resultados das hidrólises com os ácidos orgânicos, e maiores ainda quando comparado à PTAC(B). Dentre os ácidos orgânicos, o que apresentou maior influência sobre a fibra PTAC(B) foi o ácido cítrico, sendo que os outros tiveram pouca diferença entre si.

Porém, os valores em termos de MM_v ou GP foram obtidos pelo método do ponto único e fornecem apenas um indicativo de que estes sofrem influências à medida que utilizou os diferentes ácidos.

Tabela 4.2 - Valores do grau de polimerização (GP) e a massa molar viscosimétrica (M_v) das hidrólises e da fibra PTAC(B).

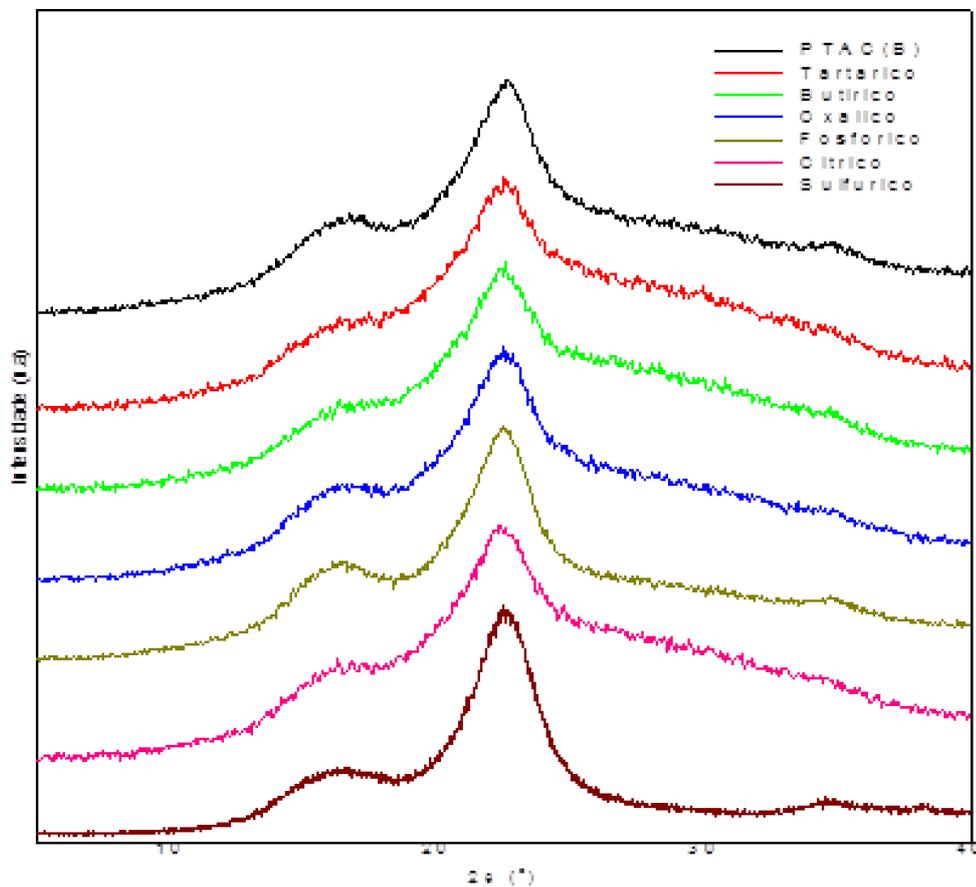
| Tratamento | GP | M_v |
|------------|---------------------------|-------------------------------|
| PTAC(B) | 255,24±14,45 ^c | 41349,65±2342,43 ^e |
| Sulfúrico | 81,58±3,46 ^a | 13217,58±561,14 ^a |
| Tartárico | 130,18±1,77 ^b | 21089,51±288,15 ^b |
| Butírico | 153,97±8,38 ^c | 24943,79±1358,56 ^c |
| Oxálico | 148,87±2,69 ^c | 24117,58±436,38 ^c |
| Fosfórico | 180,10±7,55 ^d | 29176,35±1223,99 ^d |
| Cítrico | 120,85±5,83 ^b | 19577,97±945,50 ^b |

*Médias seguidas pela mesma letra nas mesmas colunas não diferem significativamente entre si, a 5 % de probabilidade, pelo teste t.

Fonte: Autoria Própria.

As ligações intermoleculares entre as cadeias de celulose formam uma estrutura ordenada, gerando uma estrutura cristalina que é determinante nas propriedades mecânicas e térmicas. Esta estrutura cristalina é mantida por ligações de hidrogênio entre as moléculas de celulose organizadas de forma regular e alguns tratamentos químicos, como a mercerização e o branqueamento, podem afetar essa cristalinidade. Os tratamentos químicos realizados nas fibras aumentam seu conteúdo celulósico e, conseqüentemente, seu índice de cristalinidade (ALEMDAR, SAIN, 2008a). A Figura 4.3 apresenta os difratogramas de raios-X para as amostras das fibras pré-tratada em autoclave e branqueada (PTAC(B)) e das fibras hidrolisadas com os ácidos orgânicos. Como pôde ser observado, os padrões de difração são típicos de materiais semicristalinos, apresentando um halo amorfo amplo e picos cristalinos. Observa-se também a predominância de domínios cristalinos típicos de celulose I, que pode ser verificada pela presença dos domínios cristalinos dos picos em $2\theta = 15^\circ$ (plano 101) e $22,5^\circ$ (plano 200) (HABIBI e DUFRESNE,2008).

Figura 4.3 – Padrões de DR-X obtidos para as fibras hidrolisadas com ácidos orgânicos e o sulfúrico, fibra pré-tratada e branqueada em autoclave (PTAC(B)).



Fonte: Autoria Própria.

Pela análise comparativa dos difratogramas da Figura 4.3, foi possível observar que tanto a PTAC(B) quanto as fibras extraídas com os distintos ácidos orgânicos apresentam perfil característico de celulose do tipo I, indicando que a reação de hidrólise na presença destes ácidos parece não estar provocando alterações na estrutura semicristalina das amostras, de acordo com estes difratogramas, ou seja, não houve mudança no perfil de difração em relação à fibra de café tratada, se tratando, portanto de fibra de celulose de mesma estrutura cristalina da fibra original (celulose I).

A Figura 4.3 exibe também o difratograma da fibra hidrolisada com ácido sulfúrico, onde observa-se uma maior intensidade do pico de difração que representa a fase amorfa e cristalina na vizinhança de $2\theta = 22,5^\circ$ em comparação com os outros ácidos.

Esperava-se um aumento no índice de cristalinidade relativo à fibra tratada, visto que a hidrólise ácida tende a remover a porção amorfa da celulose não acessada pelo tratamento alcalino. Entretanto, como mostrado na Tabela 4.3, pode-se notar que há uma pequena diminuição do índice de cristalinidade das fibras hidrolisadas com ácidos orgânicos, quando comparadas à fibra tratada (PTAC(B)), com exceção do ácido tartárico. Em todas as amostras, apenas a fibra com ácidos fosfórico e sulfúrico apresentaram índice de cristalinidade maior que do material de partida.

Tabela 4.3 - Índice de Cristalinidade (ICr) para fibras PTAC(B) e fibras hidrolisadas com os ácidos.

| Amostras | ICr (%) |
|-----------------|---------|
| PTAC(B) | 63 |
| Ácido sulfúrico | 78 |
| Ácido tartárico | 58 |
| Ácido butírico | 61 |
| Ácido oxálico | 63 |
| Ácido fosfórico | 67 |
| Ácido cítrico | 62 |

Fonte: Autoria Própria.

Pereira (2014) trabalhou com resíduos do beneficiamento do café encontrando índice de cristalinidade para resíduo, mercerização e branqueamento de 18,2, 53,1 e 65,6, respectivamente. Cherian *et al.* (2010) trataram a fibra de casca de abacaxi com hidróxido de sódio 2% em autoclave e obtiveram um aumento significativo na cristalinidade da fibra,

comparada com a fibra sem tratamento químico. Rosa *et al.* (2010) trataram a fibra de coco com NaOH 2% e clorito de sódio e obtiveram 52,3% de cristalinidade.

Através dos ICr e dos difratogramas observou-se que a hidrólise ácida pode tanto manter o perfil inicial da amostra quanto transformá-lo em algum outro polimorfo da celulose, essa transformação dependerá sempre de várias condições como, concentração do ácido, tempo de hidrólise, temperatura, razão entre o ácido e natureza do material de partida (SÈBE *et al.*, 2012).

4.5 Conclusão

A obtenção de celulose em escala micro a partir da casca de café foi possível empregando-se diferentes hidrólises ácidas para a extração das mesmas. Os resultados indicaram uma morfologia muito similar entre as fibras bem como a cristalinidade, independentemente do ácido utilizado na extração.

4.6 Referências

- ALEMDAR, A., SAIN, M., 2008. **Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues - wheat straw and soy hulls**. *Bioresource Technology* 99, 1664-1671.
- ANGELLIER, H., CHOISNARD, L., BOISSEAU, S. M., OZIL, P., DUFRESNE, A., 2004. **Optimization of the preparation of aqueous suspensions of waxy maize starch nanocrystals using a response surface methodology**. *Biomacromolecules* 5, 1545-1551.
- 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.
- AZEREDO, H. M. C., MATTOSO, L. H. C., WOOD, D., WILLIAMS, T. G., AVENABUSTILLOS, R. J., MCHUGH, T. H., 2009. Nanocomposite edible films from mango puree reinforced with cellulose nanofibers. *Journal of Food Science* 74, N31-N35.
- 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.
- DE MESQUITA, J. P., Nanocristais de celulose para preparação de bionanocompósitos com quitosana e carbonos nanoestruturados para aplicações tecnológicas e ambientais. 2012. 189p. Tese (Doutorado em Ciências - Química) – Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2012.

- DOS SANTOS, R. M., FLAUZINO Neto, W. P., SILVÉRIO, H. A., MARTINS, D. F., DANTAS, N. O., PASQUINI, D., 2013. **Cellulose nanocrystals from pineapple leaf, a new approach for the reuse of this agro-waste.** *Industrial Crops and Products* 50, 707 – 714.
- DONG, X. M.; REVOL, J-F. & GRAY. D. G. Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose- *Cellul.* 5, p.19 (1998). <http://dx.doi.org/10.1023/A:1009260511939>
- DUFRESNE, A. & BELGACEM, M. N. Cellulose-reinforced Composites: From Micro-to Nanoscale - *Polímeros*, 20 (2010). <http://dx.doi.org/10.4322/polimeros.2010.01.001>
- GONÇALVES, Luísa Maria Nunes. **Preparação e caracterização de celulose a partir do pseudocaule da bananeira por hidrólise ácida.** 2016. 56 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia de Materiais, Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2016.
- HABIBI, Y., LUCIA, L. A., ROJAS, O. J., 2010. Cellulose nanocrystals: chemistry, selfassembly, and applications. *Chemical Reviews* 110, 3479-3500.
- HABIBI, Y., DUFRESNE, A., **Highly filled bionanocomposites from functionalized polysaccharide nanocrystals, *Biomacromolecules*.** (2008), 9, 1974.
- HENRIQUE, M. A., SOUZA, A. B., MARTINS, D. F., PASQUINI, D. **Estudo da influência do processo de hidrólise de capim mombaça na produção de nanocristais de celulose e na sua estrutura.** 12º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2013, Florianópolis - SC.
- JAYME G., LANG, F., **Methods in Carbohydrate Chemistry.** Academic Press. NewYork: 1963. 3, 75–83.
- MARTINS, D. F., DE SOUZA, A. B., HENRIQUE, M. A., SILVÉRIO, H. A., NETO, W. P. F., & PASQUINI, D. (2015). **The influence of the cellulose hydrolysis process on the structure of cellulose nanocrystals extracted from capim mombaça (*Panicum maximum*).** *Industrial Crops and Products*, 65, 496-505.
- PENG, B. L.; DHAR, N., LIU, H. L., TAM, K. C., 2011. Chemistry and applications of nanocrystalline cellulose and its derivatives: a nanotechnology perspective. **The Canadian Journal of Chemical Engineering.** 1999, 1-16.
- ROSA, M. F., MEDEIROS, E. S., MALMONGE, J. A., GREGORSKI, K. S., WOOD, D. F., MATTOSO, L. H. C., GLENN, G., ORTS, W. J., IMAM, S. H., 2010. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. *Carbohydrate Polymers* 81, 83–92.
- ROMAN, M. & WINTER, W. T. Effect of Sulfate Groups from Sulfuric Acid Hydrolysis on the Thermal Degradation Behavior of Bacterial Cellulose. *Biomacromol.* 5, p.1671 (2004). <https://doi.org/10.1021/bm034519+>
- SILVÉRIO, H. A. **Extração e caracterização de nanocristais de celulose a partir de sabugo de milho, e sua aplicação como agente de reforço em nanocompósitos poliméricos utilizando**

Poli (Álcool Vinílico) como Matriz. 2013. 121 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2013.

SILVÉRIO, H. A., FLAUZINO NETO, W. P., DANTAS, N. O., PASQUINI, D., 2013. **Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from corncob for application as reinforcing agent in nanocomposites.** *Industrial Crops and Products* 44, 427-436.

SOUZA, Edmar Eustáquio de. **Síntese e caracterização de membranas de celulose regenerada a partir da celulose extraída do bagaço de cana-de-açúcar para produção de cuprofan.** 2009. 73 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Exatas e da Terra) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2009. <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/17412>

TEODORO, K. B. R. TEIXEIRA, E de M; CORRÊA, A. C; CAMPOS, A de; MARCONCINI, J. M; MATTOSO, L. H. C. **Whiskers de fibra de sisal obtidos sob diferentes condições de hidrólise ácida: efeito do tempo e da temperatura de extração.** *Polímeros* [online]. 2011, vol.21, n.4, pp.280-285. Epub Sep 23, 2011. ISSN 0104-1428. <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282011005000048>.

WANG, N.; DING, E. & CHENG, R. Thermal degradation behaviors of spherical cellulose nanocrystals with sulfate groups - **Polym.** 48, p.3486 (2007). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2007.03.062>