

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CAMPUS BLUMENAU  
COORDENADORIA ESPECIAL DE ENGENHARIA DE MATERIAIS  
CURSO ENGENHARIA DE MATERIAIS

Camila da Costa Candinho

**Obtenção de celulose extraída de resíduos lignocelulósicos provenientes do estróbilo  
feminino da *Araucaria angustifolia* via hidrólise ácida**

Blumenau

2020

Camila da Costa Candinho

**Obtenção de celulose extraída de resíduos lignocelulósicos provenientes do estróbilo  
feminino da *Araucaria angustifolia* via hidrólise ácida**

Trabalho Conclusão do Curso de Graduação em Engenharia de Materiais do Campus de Blumenau da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Claudio Michel Poffo Dr.

Coorientadora: Prof.<sup>a</sup> Andrea Cristiane Krause Bierhalz.  
Dr.<sup>a</sup>

Blumenau

2020

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Candinho, Camila da Costa

Obtenção de celulose extraída de resíduos lignocelulósicos provenientes do estróbilo feminino da *Araucaria angustifolia* via hidrólise ácida / Camila da Costa Candinho ; orientador, Claudio Michel Poffo, coorientadora, Andrea Cristiane Krause Bierhalz, 2020.

77 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) -  
Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Blumenau,  
Graduação em Engenharia de Materiais, Blumenau, 2020.

Inclui referências.

1. Engenharia de Materiais. 2. Celulose. 3. Nanocristais de celulose. 4. *Araucaria angustifolia*. 5. Hidrólise ácida. I. Poffo, Claudio Michel. II. Bierhalz, Andrea Cristiane Krause. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Graduação em Engenharia de Materiais. IV. Título.

Camila da Costa Candinho

**Obtenção de celulose extraída de resíduos lignocelulósicos provenientes do estróbilo  
feminino da *Araucaria angustifolia* via hidrólise ácida**

Este Trabalho Conclusão de Curso foi julgado adequado para obtenção do Título de  
“Bacharel” e aprovado em sua forma final pelo Curso de Engenharia de Materiais.

Blumenau, 04 de dezembro de 2020.

---

Camila da Costa Candinho  
Acadêmica

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Claudio Michel Poffo Dr.  
Orientador  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof.(a) Claudia Merlini, Dr.(a)  
Avaliador(a)  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof. Johnny De Nardi Martins, Dr.  
Avaliador  
Universidade Federal de Santa Catarina

Este trabalho é dedicado aos meus pais, meu irmão e a toda minha família que, com muito carinho e apoio, não mediram esforços para que eu chegasse até aqui.

## AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), sua direção, administração, infraestrutura e, em especial, ao corpo docente do curso de Engenharia de Materiais do Campus Blumenau, que estiveram presentes durante a minha caminhada e oportunizaram que essa etapa, tão importante, fosse concluída em minha vida. Tenho muito orgulho de fazer parte dessa, que é considerada uma das melhores instituições públicas de ensino do Brasil.

Agradeço imensamente ao meu orientador Prof. Dr. Claudio Michel Poffo e minha coorientadora Prof<sup>ª</sup>. Dra. Andrea Cristiane Krause Bierhalz, por aceitarem conduzir o meu trabalho de pesquisa e por toda atenção, empenho e aprendizado proporcionados à mim durante o desenvolvimento do mesmo. Muito obrigada por se colocarem à disposição de sanar minhas dúvidas e pela contribuição com o vasto conhecimento de ambos para com todas as atividades realizadas, admiro muito os excelentes profissionais que vocês são.

Ao professor Lizandro, doutoranda Silma e aos técnicos que compõem o Laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomateriais (LSCN) do Instituto Federal do Amazonas (IFAM), pela disposição em realizar as técnicas de caracterização necessárias, mesmo em meio ao cenário de pandemia vivido nos últimos meses.

Aos meus familiares, especialmente meus pais, Elenir e Claudemir, por investirem nos meus estudos, pelo apoio incondicional em todos os momentos da minha vida e por sempre acreditarem na minha capacidade, à vocês eu devo a vida e todas as oportunidades que nela tive. Mãe, pai e meu irmão Diego, saibam que vocês são os melhores exemplos que eu poderia ter e que sem vocês a realização desse sonho não seria possível!

Ao Johann, meu namorado e companheiro de curso, que jamais me negou apoio, carinho e incentivo em todos os momentos que precisei e nesse não foi diferente. Obrigada por estar presente na minha vida e, especialmente, obrigada por fazer parte dessa conquista!

À todos que de alguma forma me auxiliaram para que esse trabalho de conclusão de curso fosse realizado, em especial, ao meu amigo Vilmar que me ajudou muito. Por fim, meu muito obrigada aos meus colegas da turma 14.2 pelos anos de companheirismo e à todos que colaboraram para que essa graduação fosse concluída com sucesso. Estou certa de que essa etapa acrescentou, e muito, ao meu desenvolvimento pessoal e profissional.

*“A natureza pode suprir todas as necessidades do homem, menos a sua ganância”*

(Mahatma Gandhi)

## RESUMO

A crescente quantidade de resíduos gerados na agroindústria requer novas alternativas de aproveitamento desses subprodutos. Aliado à isso, a busca por novas fontes de matérias-primas renováveis e a preocupação com o meio ambiente e a sustentabilidade, têm impulsionado pesquisas que visam o aproveitamento de resíduos agrícolas, elevando seu valor agregado e reduzindo impactos ambientais. Diante disso, buscou-se avaliar a possibilidade da utilização de escamas estéreis e não fertilizadas (falhas) do estróbilo feminino (pinha) da *Araucaria angustifolia*, uma vez que essas constituem o principal subproduto gerado durante a separação de pinhões para consumo ou venda (aproximadamente 51% das pinhas). Estes resíduos são, em geral, queimados pelos produtores ou deixadas em campo para se degradar naturalmente. Neste trabalho, a extração da celulose foi feita através de hidrólise ácida com solução de ácido sulfúrico. Pré-tratamentos como mercerização e branqueamento foram utilizados para facilitar a etapa de hidrólise e verificar sua influência na obtenção da celulose. As técnicas de caracterização estruturais e térmicas utilizadas foram: Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Análise Termogravimétrica (TGA), Termogravimetria Derivativa (DTG) e Difractometria de raio X (DRX). Por meio dos espectros obtidos nas análises de FTIR, constatou-se a presença de celulose tipo I, devido a existência das bandas características dos modos vibracionais de estiramento das ligações O-H e C-H e deformação dos grupos CH<sub>2</sub>, centradas em 3340, 2899 e 1430 cm<sup>-1</sup> respectivamente. Isso também foi confirmado com base na posição dos picos de difração na análise de DRX. Já com relação as análises de TGA/DTG, observou-se a presença de mais eventos térmicos para as amostras hidrolisadas. A utilização do ácido sulfúrico nessa etapa de extração causa a substituição de grupos hidroxila por grupos sulfato, minimizando a energia de ativação para a decomposição das cadeias de celulose e causando sua decomposição em dois estágios. Através dos padrões DRX, constatou-se a presença de material semicristalino e verificou-se um aumento de 39,2% na amostra *in natura* para 56,4% naquela que foi submetida aos pré-tratamentos de mercerização e branqueamento e posterior hidrólise ácida com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 60% (m/m). Sendo assim, através das análises, foi possível concluir que o processo de extração empregado teve efeitos positivos no isolamento da celulose, apesar de ainda ser possível notar a existência de lignina e hemicelulose residuais.

**Palavras-chave:** Celulose. Nanocristais de celulose. *Araucaria angustifolia*. Resíduos lignocelulósicos. Falha de pinhão. Hidrólise ácida. Mercerização. Branqueamento.



## ABSTRACT

The growing amount of waste generated in the agro-industry requires new alternatives for using these by-products. Allied to this, the search for new sources of renewable raw materials and the concern with the environment and sustainability, has driven research aimed at the use of agricultural waste, increasing its added value and reducing environmental impacts. In view of this, we have sought to evaluate the possibility of using sterile and non-fertilized scales (flaws) of the female strobilo (pinecone) from *Araucaria angustifolia*, since these constitute the main by-product generated during the separation of pine nuts for consumption or sale (approximately 51% of pinecones). These residues are, in general, burned by the producers or left in the field to degrade naturally. In this paper, the cellulose extraction was made through acid hydrolysis with sulfuric acid solution. Pre-treatments such as mercerization and bleaching were used to facilitate the hydrolysis stage and verify its influence in obtaining cellulose. The structural and thermal characterization techniques used were: Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Thermogravimetric Analysis (TGA), Derivative Thermogravimetry (DTG) and X-ray Diffractometry (DRX). Through the spectra obtained in the FTIR analysis, the presence of type I cellulose was verified, due to the existence of the characteristic bands of the O-H and C-H link stretching modes and deformation of groups CH<sub>2</sub>, centered in 3340, 2899 and 1430 cm<sup>-1</sup> respectively. This was also confirmed based on the position of the diffraction peaks in the DRX analysis. Regarding the TGA/DTG analysis, it was observed the presence of more thermal events for the hydrolyzed samples. The use of sulfuric acid in this extraction stage causes the substitution of hydroxyl groups for sulfate groups, minimizing the activation energy for the decomposition of the cellulose chain and causing its decomposition in two stages. Through the DRX standards, the presence of semicrystalline material was verified and there was an increase of 39.2% in the sample *in natura* to 56.4% in that which was submitted to the pre-treatments of mercerization and bleaching and subsequent acid hydrolysis with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 60% (m/m). Thus, through the analyses, it was possible to conclude that the extraction process employed had positive effects on cellulose isolation, although it is still possible to notice the existence of residual lignin and hemicellulose.

**Keywords:** Cellulose. Cellulose nanocrystals. *Araucaria angustifolia*. Lignocellulosic residues. Pinecone flaws. Acid hydrolysis. Mercerization. Bleaching.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Arquitetura da copa de uma araucária adulta. ....	21
Figura 2 – Androstróbilos em fase de amadurecimento e dispersão de pólen (A); Ginostróbilo durante período de polinização (B). ....	23
Figura 3 – Estrutura da pinha e pinhões. ....	24
Figura 4 – As três estruturas que compõem a pinha. ....	25
Figura 5 – Ilustração esquemática dos constituintes lignocelulósicos da biomassa vegetal antes e após tratamento. ....	26
Figura 6 – Os três precursores da lignina com seus possíveis sítios ativos. ....	27
Figura 7 – Possíveis componentes da fração hemicelulósica. ....	28
Figura 8 – Unidade repetitiva da celulose. ....	29
Figura 9 – Estruturas cristalinas da celulose nas configurações: A) celulose I <sub>α</sub> triclinica e B) celulose I <sub>β</sub> monoclinica. ....	30
Figura 10 – Estruturas cristalinas da celulose nas configurações: A) celuloses I <sub>β</sub> monoclinica paralela e B) celulose II monoclinica antiparalela. ....	31
Figura 11 – Apresentação esquemática da transformação da celulose nativa em seus vários polimorfos. ....	32
Figura 12 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da morfologia da: (a) celulose nanocristalina CNC de madeira de eucalipto, com aumento de 30000x; (b) celulose nanofibrilada CNF de palha de trigo, com aumento de 15000x. ....	33
Figura 13 – Apresentação esquemática das estruturas da fibra de celulose. ....	34
Figura 14 – Ilustração do mecanismo de extração dos nanocristais de celulose por meio de hidrólise ácida. ....	36
Figura 15 – Ilustração esquemática do mecanismo de extração das diferentes morfologias da celulose a partir da fibra de celulose. ....	37
Figura 16 – Aplicações da nanocelulose em: a) Filme de nanocelulose vegetal utilizado como curativo em queimaduras e feridas corpóreas; b) Enxerto cardiovascular de segmento longo para a artéria carótida direita de uma ovelha; c) Papel transparente para embalagens; d) Filme de nanocompósito reforçado com celulose nanofibrilar utilizado como substrato para a aplicação de diodos orgânicos emissores de luz; e) Sensor eletroquímico aplicado sobre a pele para monitorar as condições de saúde ou desempenho físico; f) Nanocelulose utilizada como espessante em álcool em gel. ....	42
Figura 17 – Amostras de falhas da pinha, A) como coletada e B) após moagem. ....	45

Figura 18 – Estufa de circulação de ar forçada WEA. ....	45
Figura 19 – Moinho de faca tipo Willey, marca SOLAB, modelo SL-32.....	46
Figura 20 – Agitador magnético New Lab. ....	46
Figura 21 – Amostra mercerizada. ....	47
Figura 22 – Amostra branqueada.....	47
Figura 23 – Centrífuga convencional da marca LAB1000 modelo DMO412. ....	49
Figura 24 – Banho de ultrassom da marca BEST, modelo BST200. ....	50
Figura 25 – Espectrômetro Agilent Technologies modelo Cary 630. ....	51
Figura 26 – Equipamento SHIMADZU modelo TGA-50.....	52
Figura 27 – Difratorômetro Bruker modelo D2 Phaser. ....	53
Figura 28 – Amostras em pó: a) <i>In natura</i> ; b) Mercerizada; c) Branqueada.....	54
Figura 29 – Amostras em solução após hidrólise ácida: a) MH; b) BH1; c) BH2. ....	55
Figura 30 – Amostras em pó após hidrólise ácida: a) MH; b) BH1; c) BH2. ....	55
Figura 31 – Espectros as falhas da pinha <i>in natura</i> e durante cada etapa de tratamento. ....	56
Figura 32 – Curvas de TGA referente às falhas <i>in natura</i> , mercerizada e branqueada.....	60
Figura 33 – Curvas de DTG referente às falhas <i>in natura</i> , mercerizada e branqueada.....	60
Figura 34 – Curvas de TGA referente às falhas <i>in natura</i> , BH1 e BH2.....	61
Figura 35 – Curvas de DTG referente às falhas <i>in natura</i> , BH1 e BH2.....	61
Figura 36 – Difratorogramas das amostras de falhas de pinha <i>in natura</i> e pré-tratadas.....	64
Figura 37 – Difratorogramas das amostras de falhas de pinha <i>in natura</i> e hidrolisadas. ....	65

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Reagentes e respectivas marcas utilizados em cada tratamento realizado. ....	43
Tabela 2 – Parâmetros utilizados na etapa de hidrólise ácida. ....	48
Tabela 3 – Modos vibracionais observados nos espectros e suas atribuições. ....	57
Tabela 4 – Eventos térmicos e temperatura de ocorrência em cada amostra. ....	62
Tabela 5 – Perda de massa associada aos eventos térmicos. ....	62
Tabela 6 – Índice de cristalinidade das amostras. ....	66

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIHPEC	Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos
BH1	Amostra submetida ao processo de mercerização, branqueamento e hidrólise ácida com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 64% (m/m)
BH2	Amostra submetida ao processo de mercerização, branqueamento e hidrólise ácida com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 60% (m/m)
CMF	Celulose Microfibrilada
CNC	Celulose Nanocristalina
CNF	Celulose Nanofibrilada
CR	Criticamente em perigo
DRX	Difratometria de raio X
DTG	Termogravimetria Derivativa
EN	Em perigo
EW	Extinta na natureza
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
IC	Índice de cristalinidade
IFAM	Instituto Federal do Amazonas
LABMAM	Laboratório de Meio Ambiente
LAFET	Laboratório de Fenômenos de Transporte
LPRO	Laboratório de Processamentos
MH	Amostra submetida ao processo de mercerização e hidrólise ácida com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 64% (m/m)
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PR	Estado do Paraná
SC	Estado de Santa Catarina
TGA	Análise Termogravimétrica
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
VU	Vulnerável

## LISTA DE SÍMBOLOS

IC	Índice de cristalinidade
$I_c$	Intensidade do pico cristalino
$I_{am}$	Intensidade do halo amorfo
$\gamma$	Estiramento de ligações químicas
$\delta$	Deformação de ligações químicas
$T_i$	Temperatura de degradação inicial
$T_f$	Temperatura de degradação final
$T_p$	Temperatura na qual a taxa de degradação é máxima

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>17</b>
1.1	OBJETIVOS .....	20
<b>1.1.1</b>	<b>Objetivo Geral.....</b>	<b>20</b>
<b>1.1.2</b>	<b>Objetivos Específicos .....</b>	<b>20</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>21</b>
2.1	HISTÓRICO E CULTIVO DA <i>Araucaria angustifolia</i> (BERTOL.) KUNTZE ..	21
2.2	ESTRUTURA DA PINHA.....	23
2.3	RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS .....	25
2.4	LIGNINA.....	26
2.5	HEMICELULOSE.....	28
2.6	CELULOSE.....	29
2.7	NANOCELULOSE .....	32
<b>2.7.1</b>	<b>Celulose nanofibrilada – CNF .....</b>	<b>34</b>
<b>2.7.2</b>	<b>Celulose nanocristalina - CNC .....</b>	<b>35</b>
2.8	MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DE NANOCELULOSE .....	36
<b>2.8.1</b>	<b>Pré-tratamento.....</b>	<b>38</b>
2.8.1.1	<i>Mercerização .....</i>	38
2.8.1.2	<i>Branqueamento.....</i>	39
<b>2.8.2</b>	<b>Hidrolise ácida .....</b>	<b>39</b>
2.9	APLICAÇÕES PARA A NANOCELULOSE .....	40
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>43</b>
3.1	MATERIAIS.....	43
3.2	ETAPAS DO PROCESSO .....	43
3.3	EXTRAÇÃO DE CELULOSE CRISTALINA .....	44
<b>3.3.1</b>	<b>Preparação do pó .....</b>	<b>44</b>

3.3.2	<b>Mercerização</b> .....	<b>46</b>
3.3.3	<b>Branqueamento</b> .....	<b>47</b>
3.3.4	<b>Hidrólise ácida</b> .....	<b>48</b>
3.3.5	<b>Centrifugação</b> .....	<b>48</b>
3.3.6	<b>Ultrassonificação</b> .....	<b>49</b>
3.3.7	<b>Diálise</b> .....	<b>50</b>
3.4	<b>TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO</b> .....	<b>50</b>
3.4.1	<b>Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) ....</b>	<b>50</b>
3.4.2	<b>Análise Termogravimétrica (TGA)</b> .....	<b>51</b>
3.4.3	<b>Difração de Raio X (DRX)</b> .....	<b>52</b>
4	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>54</b>
4.1	<b>ASPÉCTO VISUAL DAS AMOSTRAS</b> .....	<b>54</b>
4.2	<b>ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER</b> .....	<b>56</b>
4.3	<b>ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA/DTG)</b> .....	<b>59</b>
4.4	<b>DIFRAÇÃO DE RAIO X (DRX)</b> .....	<b>64</b>
5	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>67</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>69</b>



## 1 INTRODUÇÃO

Na atualidade, a preocupação com o meio ambiente e sustentabilidade tem impulsionado pesquisas em Ciência e Engenharia de Materiais que visam a valorização de biomassas para a conversão destas em materiais de elevado valor agregado. Junto a isso, o avanço da nanotecnologia tem proporcionado a exploração dos recursos de forma mais inteligente e eficiente (SOUZA *et al.*, 2013). Estes avanços vêm permitindo a produção e extração de biopolímeros em nanoescala, como a nanocelulose, a qual possui potencial de aplicabilidade em novas áreas tecnológicas.

Devido ao amplo território cultivável, o Brasil tem elevada disponibilidade de biomassas provenientes de atividades agrícolas, porém, ao mesmo tempo, uma maior responsabilidade em dar uma destinação consciente e lucrativa para os rejeitos gerados por essas atividades (LIMA, 2018). Os subprodutos agrícolas são, em grande parte, utilizados apenas para geração de calor (queima em caldeiras) e eventualmente em nutrição animal. No entanto, atualmente, são também considerados fontes promissoras de matéria-prima para extração de fibras de celulose e nanocelulose, acarretando em valorização destes resíduos (FRANCO *et al.*, 2016). Além da diminuição do impacto ambiental, a utilização destes resíduos para produção de celulose e nanocelulose oferece outras importantes vantagens por serem biodegradáveis e existentes em abundância e variedade, dependendo das diferentes regiões geográficas existentes (SEBEN, 2011).

A nanocelulose extraída de biomassas residuais pode ser obtida por diferentes processos e em estruturas variadas. A celulose nanofibrilada (CNF) e a celulose nanocristalina (CNC) são nanoceluloses provenientes de resíduos lignocelulósicos após sofrerem uma desfibrilação via método mecânico, no caso das CNFs, químico, para as CNCs, ou ainda biológico (DAMASIO, 2015). Esses métodos consistem na quebra da lignina, hemicelulose e celulose amorfa que envolve os nanocristais ou nanofibrilas de celulose. Para obtenção dessas nanoceluloses existem muitos fatores a serem levados em conta, principalmente no que diz respeito às técnicas de individualização das microfibrilas de celulose, que estão imersas na matriz constituída de hemiceluloses e lignina (GONZALES, 2013).

A CNF e a CNC têm grande potencial de emprego na fabricação de diversos produtos, desde aplicações em nanocompósitos, fabricação de papel, aditivos de revestimentos, embalagens de alimentos e barreiras de gás em materiais compósitos, dispositivos eletrônicos flexíveis, até aplicações na indústria de medicamentos para liberação controlada de fármacos e

na medicina, com curativos inteligentes ou peles artificiais que auxiliam na cicatrização de feridas e queimaduras (GOPAKUMAR *et al.*, 2019; COLOMBO, 2018). Por esses motivos a comunidade científica mundial está concentrando esforços na área de extração de nanocelulose, caracterização de suas propriedades e pesquisas envolvendo aplicações. Suas propriedades inovadoras somadas ao apelo quanto à valorização de resíduos lignocelulósicos tornam esse tema de pesquisa relevante e muito importante do ponto de vista de inovação científica e tecnológica.

A *Araucaria angustifolia* conhecida popularmente como araucária, pinheiro brasileiro ou pinheiro do Paraná é uma espécie de conífera nativa da América do Sul, encontrada nas regiões Sul e Sudeste do Brasil, pertencendo assim, ao conjunto vegetacional da Mata Atlântica, além de poder ser identificada, também, ao Norte da Argentina (SAMPAIO, 2014). É uma árvore de vida longa, podendo viver de 200 a 300 anos, ou até mais, dependendo das condições climáticas e ambientais com que ela se encontra. No estróbilo feminino da araucária, a pinha, dentre outros componentes, encontra-se o pinhão, semente da *A. Angustifolia* que é um produto sazonal, disponível no período de abril a agosto. Essa árvore possui grande importância culinária, uma vez que, sua semente, é amplamente consumida pela população no sul do Brasil, e também é importante fonte de alimento para fauna por ser nutritivo e energético (JACINTO *et al.*, 2017).

Infelizmente, devido ao intenso desmatamento que ocorreu no sul do Brasil no passado, para subsídio da indústria moveleira, essa espécie tendeu ao seu quase esgotamento (GUERRA *et al.*, 2002). Segundo dados do Ministério do Meio Ambiente (2005), estima-se que, entre 1930 e 1990, foram derrubadas cerca de 100 milhões de araucárias no Brasil. As estimativas sobre o desmatamento das Florestas de Araucária oscilam consideravelmente, mas todas apontam uma redução superior a 80% (MARTINELLI; MORAES, 2013).

Com o consumo desenfreado dessa árvore, medidas protetivas rígidas foram adotadas, como a proibição da exploração da madeira de araucárias nativas e a instituição da Lei da Mata Atlântica nº 11.428, de 22 de dezembro de 2006, que vetou a possibilidade do manejo de espécies nativas em florestas naturais (REZENDE, 2016; ZANETE *et al.*, 2017). No entanto, o sentido conservacionista dessa legislação inibiu também, o plantio de araucárias, uma vez que há uma falta de flexibilização e grande burocracia para o manejo das mesmas, sendo necessário acrescentar uma abordagem econômica para mostrar suas potencialidades e estimular o plantio da espécie (ZANETE *et al.*, 2017).

Opções visando a obtenção de produtos não madeiráveis provenientes da *Araucaria angustifolia* podem contribuir para que a situação de risco de extinção da araucária seja alterada, e para isso, são necessários estudos sobre sua biologia, conservação, melhoramento genético, manejo e utilização eficiente dos resíduos (SAMPAIO, 2014).

Devido ao fato de grande parte da pinha ser composta por escamas estéreis e não fertilizadas, as falhas, há grande geração de resíduos após a separação dos pinhões. Segundo dados da produção de pinhão do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), estima-se que a geração de resíduos compostos por falhas ultrapasse 10284 toneladas/ano. Em geral, esses resíduos são deixados em campo para degradação natural, ou então queimados a céu aberto, porém, uma pequena quantidade também é utilizada como adubo, matéria seca para composteira, cobertura de solo, para a inibição de capim ou ervas daninhas e para evitar a utilização de herbicidas, tingimento natural de lãs e confecção de artesanatos (SILVA, C. V. da. *et al.*, 2011; ZANETE *et al.*, 2017). Além disso, devido ao fato da falha da pinha ser um material lignocelulósico, esta pode ser candidata a utilização como biomassa precursora para extração de celulose e nanocristais de celulose.

Neste trabalho de conclusão de curso, foi avaliada a possibilidade da utilização da biomassa composta por falhas de pinhas, como precursora no processo de obtenção de celulose e nanocristais de celulose, bem como analisada a influência dos pré-tratamentos de mercerização e branqueamento como etapa anterior a hidrólise ácida. Para isso, foram efetuadas análises de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Análise Termogravimétrica (TGA) e Termogravimétrica Derivativa (DTG) e Difractometria de raio X (DRX), com o intuito de caracterizar estruturalmente e termicamente os componentes presentes nas amostras antes e depois dos processos químicos empregados. Análises mais aprofundadas com outras técnicas de caracterização morfológicas e térmicas, além de testes de isolamento e extração de celulose com outras formulações e concentrações de reagentes estavam previstas para serem realizadas, no entanto tiveram que ser descartadas devido a pandemia do coronavírus (COVID-19) e o fechamento de universidades e laboratórios.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo estudar a valorização das falhas da pinha, resíduo proveniente do processo de separação de pinhões, através da extração de celulose e nanocristais de celulose.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

- Analisar o aspecto visual das amostras no decorrer dos tratamentos realizados;
- Verificar e comparar os grupos funcionais presentes nas amostras *in natura* e tratadas;
- Avaliar alterações na estabilidade térmica das amostras, decorrente dos tratamentos realizados;
- Mensurar o grau de cristalinidade das falhas da pinha *in natura* e modificadas;
- Analisar as alterações químicas decorrentes dos pré-tratamentos e hidrólise ácida;
- Avaliar a eficiência dos métodos utilizados e as influências dos pré-tratamentos na facilitação da extração da celulose cristalina.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Para o desenvolvimento deste trabalho é requerido embasamento sobre a biomassa escolhida, principais características dos constituintes de materiais lignocelulósicos, bem como os principais métodos de obtenção de celulose empregados e possíveis aplicações da mesmo. Desse modo, os tópicos seguintes enfocam aspectos relevantes sobre os assuntos levantados.

### 2.1 HISTÓRICO E CULTIVO DA *Araucaria angustifolia* (BERTOL.) KUNTZE

A espécie *Araucaria angustifolia*, apresentada na Figura 1, pertence à família *Araucariaceae*. Ela foi descrita cientificamente pelo naturalista europeu Antônio Bertolini, em 1820, e inicialmente, ele a denominou de *Columbea angustifolia*. Posteriormente em 1922, Richard redescreveu-a como *Araucaria brasiliana* e por fim, a espécie foi retificada por Otto Kuntze, para a nomenclatura na qual é denominada até hoje, *Araucaria angustifolia* (Bertol.) Kuntze (REZENDE, 2016; GUERRA *et al.*, 2002). Sendo assim, sua classificação botânica é: reino Plantae, filo Gymnospermae, classe Coniferopsida, ordem Coniferales, família Araucariaceae, gênero *Araucaria*, espécie *angustifolia* (ZANETE *et al.*, 2017).

Figura 1 – Arquitetura da copa de uma araucária adulta.



Fonte: EMBRAPA (2017).

A espécie *A. angustifolia* faz parte de um conjunto vegetacional característico que existe dentro do domínio da Mata Atlântica. Esse conjunto vegetacional é atualmente chamado de Floresta Ombrófila Mista, e está distribuída principalmente pelos estados da região sul: Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul (MONTAGNA *et al.*, 2012). É uma árvore exuberante e de longa vida, que pode ultrapassar 300 anos de existência e atingir 50 m de altura e 2,50 m de diâmetro à altura do peito (SAMPAIO, 2014; ZANETE *et al.*, 2017).

Durante vários anos, sobretudo na segunda metade do século 20, a madeira das araucárias foi intensamente explorada, isso porque, ela era considerada a principal madeira de exportação do Brasil (92% da exportação madeireira), devido à sua excelente qualidade e por apresentar característica de resistência e maleabilidade (ZANETE *et al.*, 2017). Esse fato quase culminou no desaparecimento da espécie. Da área original de floresta de araucárias, mais de 80% foi desmatada (MONTAGNA *et al.* 2019). Com isso, desde 2001, a legislação brasileira impede a exploração madeireira de araucárias nativas (Conselho Nacional do Meio Ambiente, 2001), uma vez que, essa espécie, é reconhecida como uma das espécies da flora brasileira ameaçadas de extinção, pertencente à categoria “Em Perigo” dentre as categorias: Extinta na Natureza - EW; Criticamente em Perigo - CR; Em Perigo - EN; e Vulnerável – VU, da lista atualizada periodicamente pelo Ministério do Meio Ambiente (REZENDE, 2016; DANNER; ZANETTE; RIBEIRO, 2012).

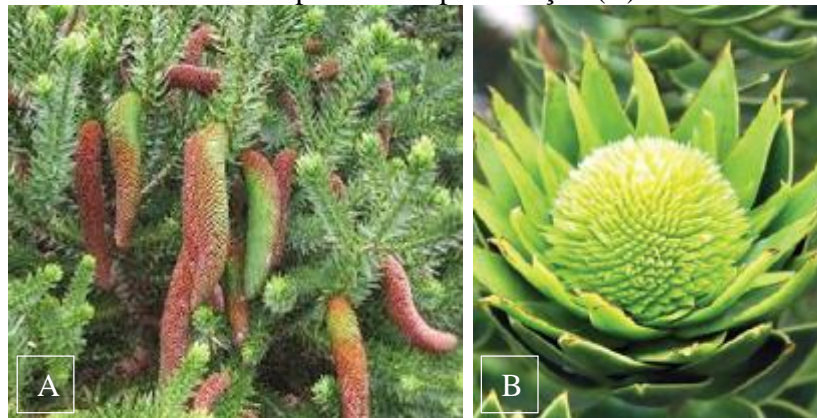
Em 22 de dezembro de 2006, a Lei da Mata Atlântica nº 11.428, vetou a possibilidade de manejo de espécies nativas em florestas naturais. Essa lei, em união ao decreto do Conselho Nacional do Meio Ambiente que proibia o corte de araucárias foram criadas visando, principalmente, a conservação da espécie. No entanto, devido à grande burocracia e a falta de flexibilização das mesmas, o plantio foi praticamente inibido e o desmatamento ainda existe, uma vez que faltam incentivos para mantê-las de pé, apoio técnico que apresente todo o potencial produtivo dessa espécie, alternativas para a exploração, além de mais pesquisas relacionadas à espécie e à valorização de seus resíduos (MANTOVANI; MORELLATO; REIS, 2004).

De maneira geral, a possibilidade de preservação da espécie no Brasil fica dependente de plantios, visto que, dentro da floresta, a falta de luz é um fator que dificulta o desenvolvimento de novas árvores, no entanto fora dela, o proprietário geralmente a elimina ainda jovem, uma vez que, ter um pinheiro adulto na propriedade pode significar a perda de 80 m<sup>2</sup> a 100 m<sup>2</sup> de terra para cultivo, além de, evitar assim, problemas futuros devido à dificuldade de corte. Sendo assim, uma das ações mais efetivas no sentido da conservação da araucária é o

incentivo à sua conservação mediante o uso. Isso significa que, para que os produtores tenham interesse em cultivar a espécie, é necessário que vejam possibilidades reais de ganhos econômicos com o plantio e possam manejá-la, de acordo com critérios técnicos e dentro do permitido pela legislação, que hoje é bastante restritiva (GUERRA *et al.*, 2002).

A semente de *A. angustifolia*, chamada pinhão, é um produto sazonal colhido no período de abril a agosto, que é consumido, especialmente pela população do sul do Brasil e por diversas aves e roedores, além de estar presente em várias festas culturais da região (REZENDE, 2016). A araucária é uma espécie dióica, ou seja, cada indivíduo da espécie apresenta flores de apenas um sexo, sendo assim, existem árvores masculinas e femininas. A Figura 2 mostra as flores masculinas, androstróbilos e a feminina, ginostrobilo. Por isso, a produção de sementes (pinhões) nas araucárias femininas, depende da proximidade na qual as araucárias masculinas encontram-se, já que, o pólen das árvores masculinas é disperso, principalmente, pelo vento até as femininas (MONTAGNA *et al.*, 2012; SAMPAIO, 2014; ZANETE *et al.*, 2017)

Figura 2 – Androstróbilos em fase de amadurecimento e dispersão de pólen (A); Ginostrobilo durante período de polinização (B).



Fonte: Adaptado de ZANETTE *et al.* (2017).

## 2.2 ESTRUTURA DA PINHA

Os órgãos reprodutivos das araucárias femininas são folhas modificadas que formam os ginostrobilos, os quais são compostos por mais de 200 folhas carpelares inseridas ao redor de um eixo cônico (ZANETE *et al.*, 2017). A formação da semente da araucária, o pinhão, se dá pela união de duas folhas modificadas estéreis, que envolvem o óvulo fecundado. O estróbilo

feminino maduro, é denominado de pinha (MANTOVANI; MORELLATO; REIS, 2004). A seguir, a imagem mostra a estrutura da pinha (Figura 3).

Figura 3 – Estrutura da pinha e pinhões.



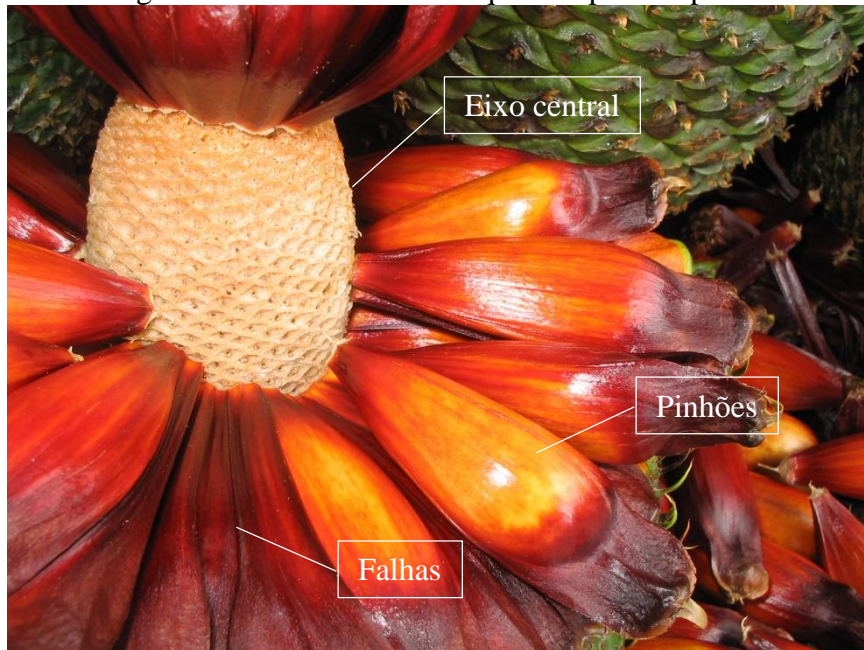
Fonte: COMUNITÁRIA RÁDIO (2019).

Cada árvore da espécie produz em média 40 pinhas por ano. As pinhas apresentam, geralmente uma dimensão compreendida entre 10 e 25 cm de diâmetro e cada uma é composta em média, por de 700 a 1200 escamas (REZENDE, 2016). O número de sementes contidas nas pinhas é fortemente dependente do distanciamento entre as árvores femininas e masculinas, da direção do vento e das condições climáticas da região. Em geral, cada pinha pode conter entre 5 a 150 sementes, sendo que a pinha pode atingir até 4,70 kg (REZENDE, 2016).

Entretanto, o pinhão é apenas um dos componentes do estróbilo feminino da araucária. Conforme Mantovani, Morellato e Reis. (2004) o peso do estróbilo maduro se divide, em média, da seguinte maneira: 41,8% é composto pelas sementes (pinhões), 50,7% por escamas de preenchimento, ou escamas estéreis e não fertilizadas (falhas) e 7,5% pelo eixo central do estróbilo, esses componentes podem ser visualizados na Figura 4 a seguir. As falhas do pinhão, que compõe a maior porção dos estróbilos femininos da araucária, se constituem no principal resíduo gerado durante a separação dos pinhões para consumo ou venda. O fato é que, normalmente, este resíduo não é aproveitado, sendo então, geralmente, queimado pelos produtores, com o intuito de fazerem a “limpeza” do local, ou ainda, deixado em campo para degradar naturalmente (JACINTO *et al.*, 2017). Sendo assim, ambas as formas de eliminação do resíduo são malélicas ao meio ambiente, em função da geração de gases danosos ocasionados pela queima ou degradação.



Figura 4 – As três estruturas que compõem a pinha.



Fonte: APREMAVI (2010).

As falhas da pinha possuem potencial para serem utilizadas tanto em aplicações simples e de uso imediato, como: adubo, matéria seca para composteira, cobertura de solo, para a inibição de capim ou ervas daninhas e para evitar a utilização de herbicidas, tingimento natural de lã e confecção de artesanatos, quanto em aplicações nas novas áreas tecnológicas existentes, como a nanociência (SILVA, C. V. da. *et al.*, 2011; JACINTO *et al.*, 2017). Segundo quantificação realizado por Sampaio (2014), a parede celular da casca do pinhão e das escamas estéreis possuem: 35,16% de celulose, 32,43% de lignina e 14,83% de hemiceluloses, o que indica um material com potencial para ser explorado em estudos científicos, principalmente no tocante extração de celulose e nanocelulose.

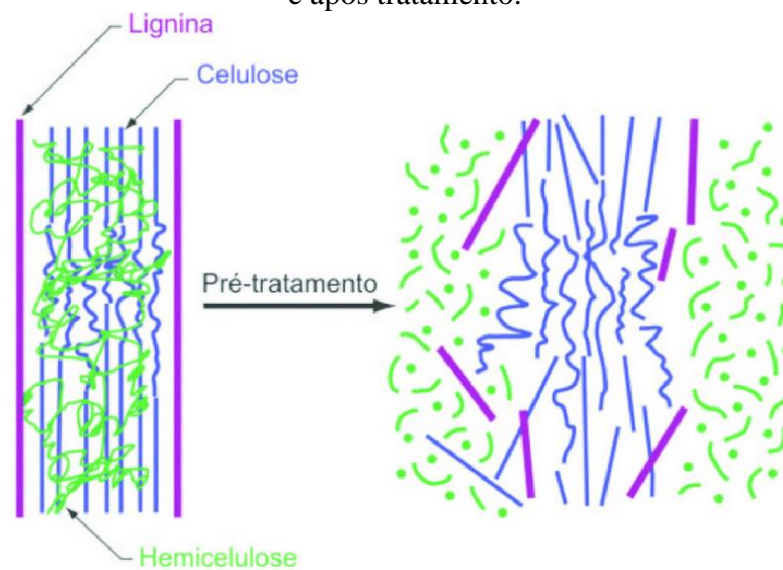
### 2.3 RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS

Nos últimos anos, tem surgido um grande interesse mundial por tecnologias “verdes” que possibilitem a utilização de matérias-primas que causem o menor impacto ambiental possível, visando extração de produtos com maior valor agregado. Junto a isso, a quantidade crescente de resíduos gerados na agroindústria, tem estimulado a pesquisa e desenvolvimento de novas alternativas de aproveitamento desses subprodutos.

Um dos grandes desafios da agroindústria é o destino adequado dos resíduos lignocelulósicos gerados, material que além de ser rico em celulose, é produzido em grandes volumes, podendo ser considerado um problema ambiental se descartado inadequadamente. Um exemplo deste caso pode ser verificado na colheita e beneficiamento de pinhão, onde a quantidade de resíduos produzida é de aproximadamente 51% da massa por pinha colhida (MANTOVANI; MORELLATO; REIS, 2004; ARAUJO; GUIOTOKU, 2010).

Nesse contexto, os resíduos agroindustriais lignocelulósicos, como as fibras vegetais, são biomassas abundantes e atraentes fontes de celulose, lignina e hemicelulose (Figura 5). Esses biopolímeros têm despertado crescente interesse decorrente do amplo campo de aplicação possível. Surge assim, uma interessante oportunidade de modificar importantes segmentos industriais, trazendo benefícios tanto para os setores tecnológicos quanto, e principalmente, para o meio ambiente (SOUZA, 2014).

Figura 5 – Ilustração esquemática dos constituintes lignocelulósicos da biomassa vegetal antes e após tratamento.



Fonte: ROSSI *et al.* (2014).

## 2.4 LIGNINA

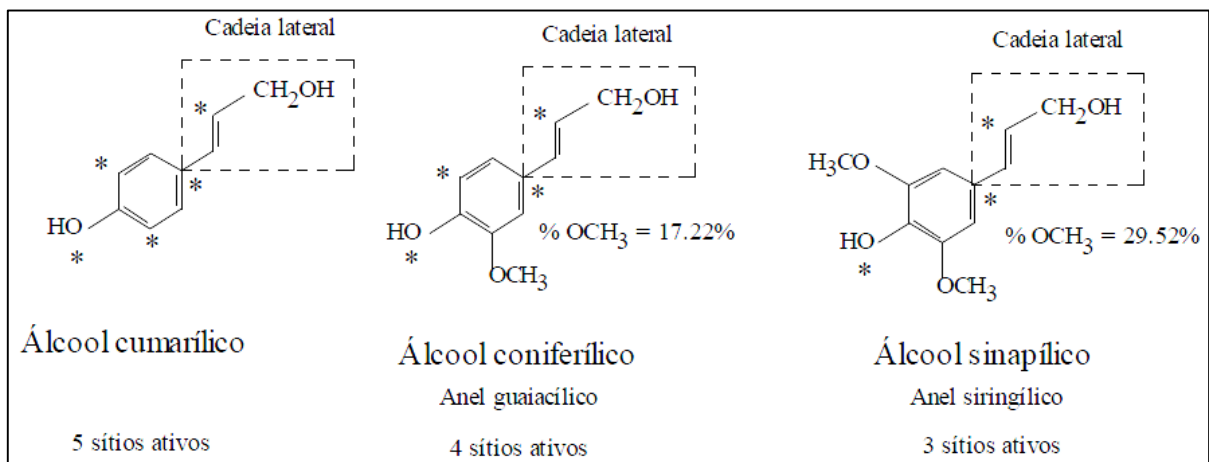
A lignina é o segundo polímero orgânico mais abundante na natureza. É um material amorfo e altamente ramificado de caráter hidrofóbico e está associada à celulose e à hemicelulose na composição de materiais lignocelulósicos (LIMA, 2018).

Nos compostos lignocelulósicos, esse biopolímero serve como consolidante da celulose, conferindo rigidez às paredes uma vez que, a força de adesão entre as microfibrilas de

celulose e a lignina é ampliada pelas ligações covalentes entre as cadeias de lignina e os constituintes da celulose e da hemicelulose (LIMA, 2018). Além disso, é função da lignina, transportar água, nutrientes e metabólitos e, principalmente, atuar na defesa das plantas, impedindo que possíveis agentes externos ataquem e atravessem a parede celular da mesma. Durante o processo de extração da celulose, as forças de adesão, tanto da lignina quanto da hemicelulose, são rompidas, deixando a celulose mais acessível, por meio de tratamentos químicos como a hidrólise ácida, entretanto a lignina também se degrada em condições alcalinas (SORNAS, 2018).

As ligninas diferem-se quanto a sua composição dependendo da espécie vegetal. Mesmo nos dias de hoje não há uma definição específica de como apresentar a estrutura química da lignina didaticamente no que diz respeito ao seu arranjo químico e espacial devido ao fato de não haver um método adequado para a extração das cadeias de lignina em sua forma nativa e íntegra (VASQUES, 2018). No entanto, sabe-se que a lignina tem como precursores os álcoois cumarílico, coniferílico e sinapílico (SAMPAIO, 2014), os quais são identificados na Figura 6. Sendo assim, essas macromoléculas são compostas por inúmeros grupos aromáticos e alifáticos, com diversos anéis fenilpropanóides substituídos, ligados através de diferentes ligações, como do tipo éter (R-O-R') ou carbono-carbono (C-C) (BARROS, 2017). As ligninas que ocorrem em madeiras apresentam composições apenas formadas pelas unidades fenilpropanóides tendo as hidroxilas como um dos mais importantes grupos funcionais (SAMPAIO; SCHUELER; MORBECK, 2017).

Figura 6 – Os três precursores da lignina com seus possíveis sítios ativos.



\*: Possíveis sítios ativos.

Fonte: SAMPAIO (2014).

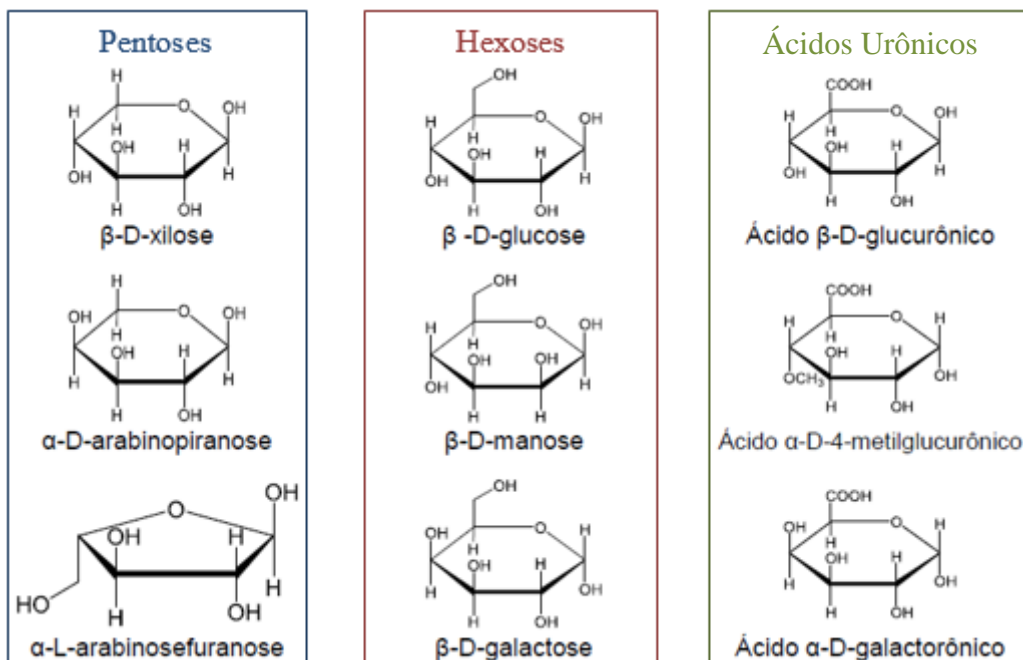
## 2.5 HEMICELULOSE

As hemiceluloses ou polioses, representam um polissacarídeo ramificado e amorfo, composto por uma mistura de cadeias poliméricas de polissacarídeos de baixo grau de polimerização, às quais estão associadas à celulose nas paredes celulares de plantas. Sua estrutura e composição variam de acordo com a fonte natural, estágio de desenvolvimento da planta e seu tipo de tecido (LIMA, 2018; SOUZA, 2014).

A celulose e a hemicelulose são bastante similares, a principal diferença está nas ramificações com cadeias curtas, presente na hemicelulose (PEREIRA, 2010). Além disso, as hemiceluloses são polímeros que podem ser compostos por diferentes unidades de açúcares, como a xilose, manose, glucose, arabinose e galactose, e ainda, apresentar quantidades variáveis de ácidos urônicos, tais como, ácido galacturônico, ácido glucurônico e ácido metilglucurônico em alguns tipos de vegetais (Figura 7) (BARROS, 2017; SOUZA, 2014; PEREIRA, 2010).

Devido ao fato da hemicelulose ser amorfa, com baixa massa molecular, elas são capazes de permeiar as microfibrilas de celulose promovendo elasticidade e flexibilidade à fibra vegetal (LIMA, 2018). Além disso, por não apresentar regiões cristalinas, a hemicelulose é mais suscetível à hidrólise química que a celulose (LENGOWSKI, 2012).

Figura 7 – Possíveis componentes da fração hemicelulósica.

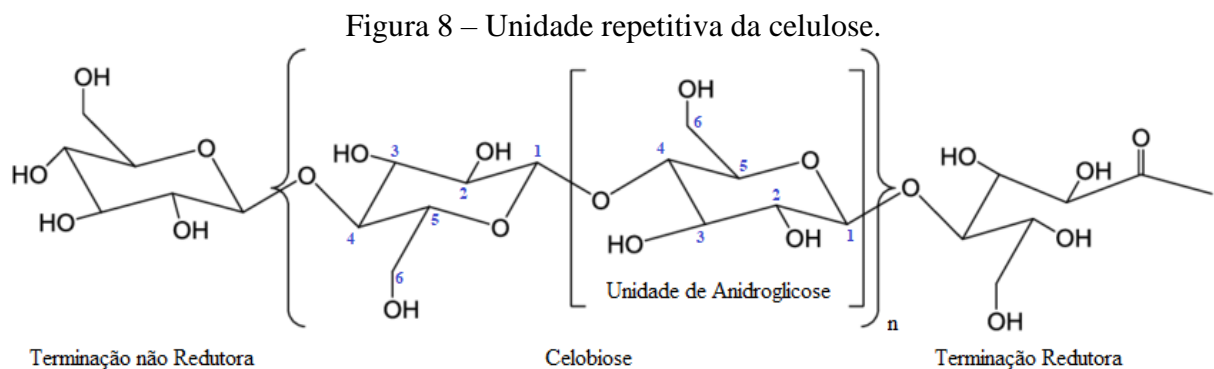


Fonte: Adaptado de CORDEIRO (2016).

## 2.6 CELULOSE

A celulose é o mais abundante polímero orgânico no planeta, já que está presente na estrutura das plantas, em grande parte dos animais marinhos, em algas, nos fungos, nas bactérias, nos animais invertebrados e até mesmo em protozoários (ARANTES, 2018). É um polissacarídeo de alta massa molar, constituído exclusivamente de unidades de repetição de  $\beta$ -D-glicopiranoses que são unidas por ligações covalentes entre o grupo equatorial do C4 e o carbono C1, originando assim, as ligações  $\beta$ -1,4-glicosídicas, que são responsáveis pela linearidade da estrutura molecular desse polímero (DAMASIO, 2015; LIMA, 2018).

As propriedades desse material estão intimamente relacionadas com a sua estrutura, seu tamanho e com as forças moleculares envolvidas na sua constituição. Compreender a estrutura da celulose é essencial para controlar sua modificação e dar a ela uma aplicação adequada. Na cadeia de celulose, as unidades de  $\beta$ -D-glicopiranoses estão apresentadas na conformação cadeira. Nessa conformação os grupos hidroxilas (OH) livres (ligados ao carbono 2 e 3) e o  $\text{CH}_2\text{OH}$  estão posicionados no plano do anel, ou seja, em equatorial, enquanto os átomos de hidrogênio estão posicionados em uma posição axial, conforme ilustrado na Figura 8. A celulose possui uma unidade repetitiva, chamada de celobiose, que consiste na ligação de duas moléculas de anidroglicose, que corresponde a uma molécula de glicose após a remoção de uma unidade de água (DAMASIO, 2015).



Fonte: Adaptado de DAMASIO (2015).

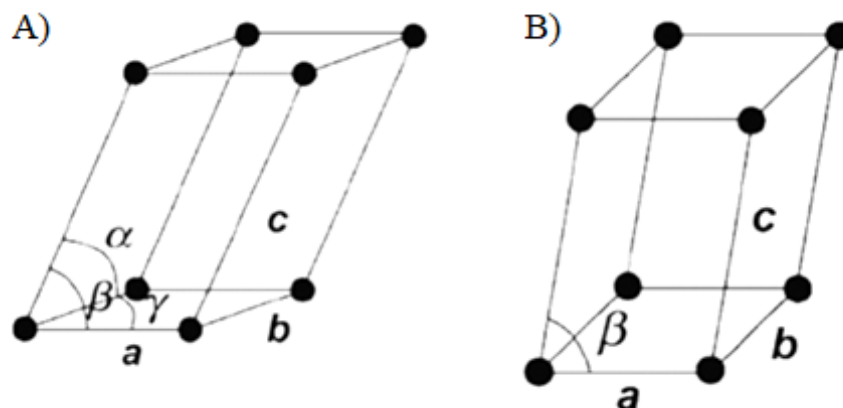
A celulose é um polímero semicristalino e, portanto, apresenta microfibrilas contendo regiões cristalinas altamente organizadas intercaladas aleatoriamente com regiões amorfas, com um arranjo irregular. Devido ao arranjo linear das moléculas de anidroglicose, os grupos hidroxila são distribuídos uniformemente, resultando em fortes ligações de hidrogênio, que estabilizam a região cristalina, conferindo maior rigidez à celulose. Dessa forma, as

propriedades físicas e a reatividade química da celulose são fortemente influenciadas pela sua composição química e arranjo das cadeias do polímero (LIMA, 2018; SORNAS, 2018).

Em relação às regiões cristalinas, o grupo hidroximetila ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ) pode assumir diferentes estruturas de empacotamento das cadeias de celulose, desse modo, a celulose exibe um polimorfismo considerável. Até o momento, sete polimorfismos são conhecidos e são eles:  $I_\alpha$ ,  $I_\beta$ , II, III<sub>1</sub>, III<sub>2</sub>, IV<sub>1</sub> e IV<sub>2</sub>, os quais se diferem quanto suas células unitárias (SILVA; D'ALMEIDA, 2009).

A celulose I é a forma de celulose cristalina mais abundante na natureza e é a base da estrutura cristalina da célula unitária encontrada nas fibras celulósicas. Em 1984, utilizando espectroscopia de ressonância magnética nuclear de alta resolução, Atalla e Vanderchart mostraram que a celulose nativa possui duas estruturas cristalinas diferentes, sendo que, a  $I_\beta$  teria arranjo cristalino monoclinico, enquanto que na  $I_\alpha$  seria triclinica, tal diferença encontra-se ilustrada na figura a seguir (Figura 9) (SILVA; D'ALMEIDA, 2009). A proporção entre as frações de celulose  $I_\alpha$  e  $I_\beta$  em amostras está relacionada com sua origem. Segundo Klemm *et al.* (2002), a celulose de bactérias e algas, por exemplo, contém maior quantidade de celulose com célula unitária triclinica, referente à  $I_\alpha$ , enquanto que no algodão, rami e madeira predomina a celulose  $I_\beta$ , em sua estrutura monoclinica.

Figura 9 – Estruturas cristalinas da celulose nas configurações: A) celulose  $I_\alpha$  triclinica e B) celulose  $I_\beta$  monoclinica.

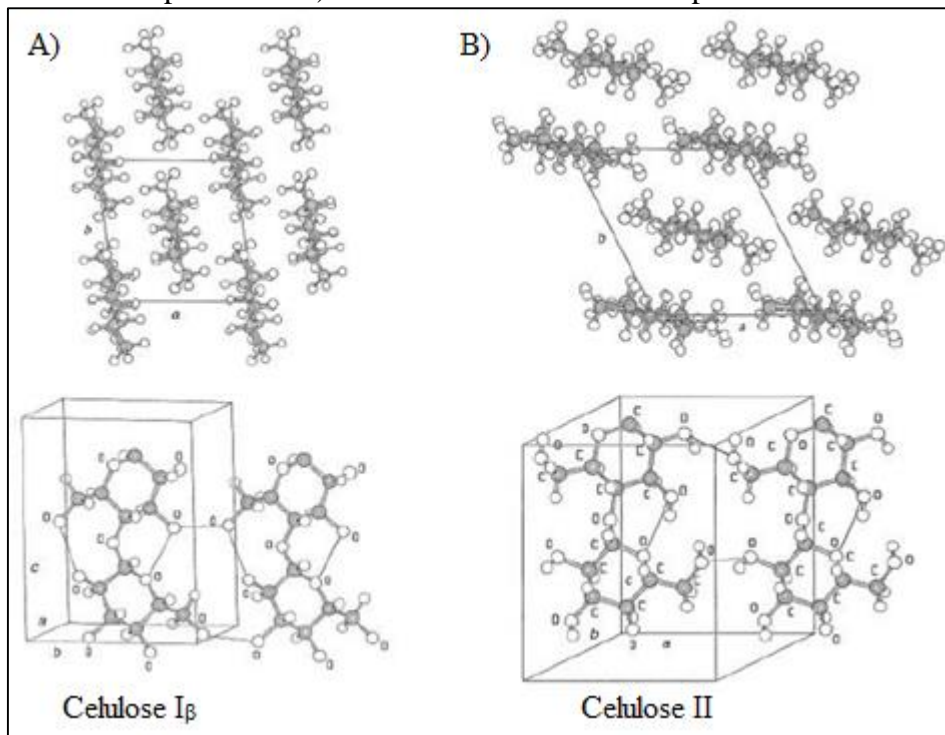


Fonte: Adaptado de SILVA; D'ALMEIDA (2009).

Entretanto, a celulose nativa ( $I_\alpha$  e  $I_\beta$ ) não é a forma termodinamicamente mais estável. O empacotamento antiparalelo da célula unitária monoclinica da celulose II permite a formação de ligações de hidrogênio de maior extensão, resultando em uma estrutura mais estável. A celulose II é formada a partir do tratamento alcalino, com NaOH, da celulose I, que age

mudando as conformações hidroximetil e a polaridade das cadeias (FRANCO *et al.*, 2016; SOUZA, 2014). A Figura 10 demonstra a celulose I $\beta$  e a celulose II e suas células unitárias monoclinicas paralela e antiparalela, respectivamente.

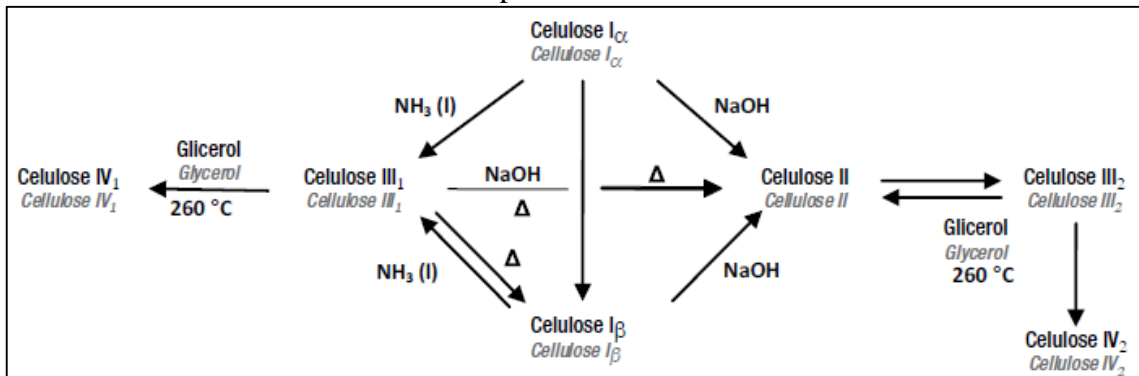
Figura 10 – Estruturas cristalinas da celulose nas configurações: A) celuloses I $\beta$  monoclinica paralela e B) celulose II monoclinica antiparalela.



Fonte: Adaptado de GONZALES (2013).

Dependendo do tipo de tratamento químico e/ou térmico, no qual a celulose nativa for submetida, ocorre a conversão na sua estrutura cristalina, o que resulta em diferentes conformações da celulose. Na Figura 11 está apresentado esquematicamente os meios de obtenção dessas diferentes estruturas da celulose. A celulose II, como mencionado anteriormente, é resultante de um tratamento denominado mercerização, tratamento esse que utiliza o hidróxido de sódio como solução alcalina. Em contato com NH $_3$  as formas nativas transformam-se em celulose III $_1$ , sendo reversível para a celulose I $\beta$  com aquecimento. Com glicerol a 260°C a celulose II transforma-se em celulose III $_2$ , numa reação reversível. A partir da celulose III $_2$  é possível obter a IV $_2$ . Aquecendo a celulose III $_1$  com glicerol ocorre a transformação para celulose IV $_1$  (SILVA; D'ALMEIDA, 2009; SOUZA, 2014).

Figura 11 – Apresentação esquemática da transformação da celulose nativa em seus vários polimorfos.



Fonte: SILVA; D'ALMEIDA (2009).

Os grupos hidroxilas presentes nas moléculas de celulose são responsáveis pelas interações inter e intramoleculares, e são essas ligações que fazem com que a celulose seja um polímero estável e apreciado como reforço em compósitos. Sendo assim, as ligações intramoleculares são as responsáveis pela rigidez da cadeia de celulose, enquanto que as ligações intermoleculares formam as microfibrilas e as fibrilas, que ordenadas formam as paredes celulares das células das fibras (DAMASIO, 2015; LIMA, 2018).

Em escala nanométrica, a celulose pode ser obtida a partir de hidrólise ácida, método mecânico ou biossíntese (GONZALES, 2013). O método mais utilizado é a hidrólise ácida que é comumente realizado com ácido sulfúrico, ácido clorídrico ou uma mistura dos dois. No entanto, nos processos extrativos, deve-se atentar ao reagente e às condições de processo, visando promover a remoção da lignina e hemicelulose sem degradação excessiva das fibras de celulose (SEBEN, 2011).

## 2.7 NANOCELULOSE

A demanda por materiais sustentáveis com alta resistência mecânica vem aumentando desde os últimos anos. Uma grande motivação para isso é a crescente preocupação ambiental, visando a substituição de polímeros sintéticos por naturais. Nesse contexto, aumenta-se o interesse pela aplicação da nanocelulose, um biopolímero que apresenta características únicas, tais como: elevada resistência mecânica intrínseca, leveza, transparência óptica, baixa toxicidade e biodegradabilidade (MACHADO *et al.*, 2014; MAGALHAES; CLARO, 2018).

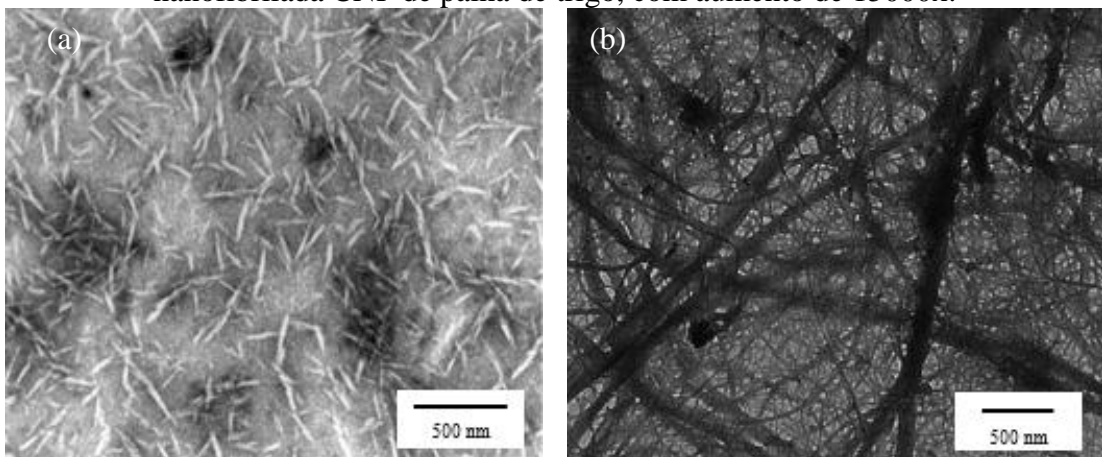
Devido suas características, a nanocelulose vêm sendo utilizada como carga de reforço em compósitos, na fabricação de embalagens (KARGARZADEH, H. *et al.*, 2018) e papéis, no



setor automotivo, aeroespacial e eletrônico, em fármacos (LIN; DUFRESNE, 2014), refinarias (GARCÍA *et al.*, 2016) e aerogéis, para diversas aplicações de engenharia (GOPAKUMAR *et al.*, 2019).

A nanocelulose pode ser obtida a partir de uma grande variedade de biomassas, incluindo os resíduos de agroindústrias e os agrofloretais, como o bagaço de cana de açúcar, casca de arroz, palha de milho, etc., além de fontes como algas, bactérias e plantas (SOUZA, 2014; ARANTES, 2018). Essas estruturas de celulose apresentam pelo menos uma das dimensões menor que 100 nm. Segundo Sehaqui *et al.* (2011) define-se celulose microfibrilar (CMF), fibras de diâmetro entre 25 e 100 nanômetros, enquanto a celulose nanofibrilar (CNF) é aquela com diâmetro entre 5 e 30 nanômetros e comprimento que varia entre 2 e 10 micrômetros. Tanto a CMF quanto a CNF apresentam regiões amorfas e cristalinas compondo a sua estrutura. Por outro lado, a celulose nanocristalina (CNC), refere-se à celulose que sofreu hidrólise em condições controladas, formando estruturas altamente cristalinas, de formato de agulhas com diâmetro de 3 a 50 nanômetros, dependendo da fonte de extração (DAMÁSIO, 2015). A diferença morfológica entre a CNC e CNF está ilustrada na Figura 12.

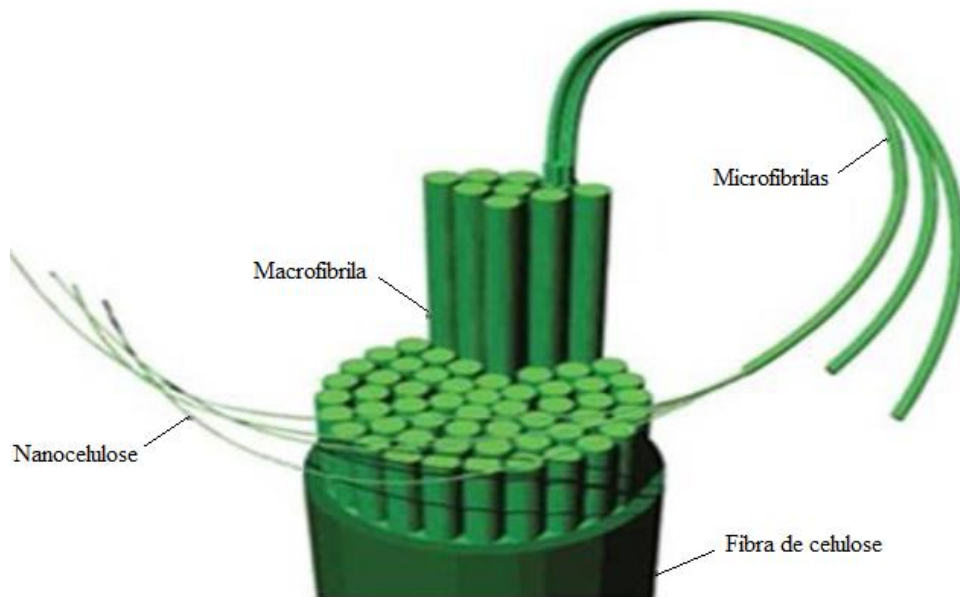
Figura 12 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da morfologia da: (a) celulose nanocristalina CNC de madeira de eucalipto, com aumento de 30000x; (b) celulose nanofibrilada CNF de palha de trigo, com aumento de 15000x.



Fonte: DAMÁSIO *et al.* (2017) (a) e ALEMDAR; SAIN (2008a) (b)

As fibras de celulose da parede celular das plantas são constituídas por microfibrilas de celulose, formadas por agrupamentos de suas microfibrilas, que por sua vez, são compostas por agregados de cadeias de celulose em feixes, a nanocelulose (SOUZA, 2014). A Figura 13 ilustra esquematicamente o empacotamento das fibras de celulose.

Figura 13 – Apresentação esquemática das estruturas da fibra de celulose.



Fonte: Adaptado de BARROS (2020).

Dependendo das matérias-primas utilizadas e das técnicas de desfibrilação e extração empregadas, obtêm-se nanoceluloses com estruturas diferenciadas para aplicações únicas. Sendo assim, alterando esses fatores há, também, alteração do tamanho, morfologia e a razão de aspecto (relação comprimento/diâmetro) da nanocelulose obtida (MANZATO *et al.*, 2017; MARTINS, 2017).

A nanocelulose tem sido avaliada principalmente como reforço em matrizes poliméricas pelo seu potencial em melhorar as propriedades mecânicas, ópticas, dielétricas, de barreira, entre outras, das matrizes. Essa particularidade tem tornado a nanocelulose uma excelente fonte para diversas aplicações, justificando o desenvolvimento de pesquisas inovadoras na busca por novas fontes e rotas de obtenção. No entanto, apesar das incontáveis aplicações e vantagens, o gasto energético devido aos processos utilizados atualmente para o isolamento das nanoceluloses é ainda um fator negativo (SOUZA, 2014).

### 2.7.1 Celulose nanofibrilada – CNF

A celulose nanofibrilada (CNF), também reportada como nanofibrilas de celulose, é originada a partir da desintegração mecânica das fibras celulósicas, promovendo o rompimento da parede celular e a posterior exposição das microfibrilas, que estavam anteriormente situadas no interior das fibras de celulose (MAGALHÃES *et al.*, 2017), como observado na Figura 13.

Esse processo de isolamento emprega alta força de cisalhamento, diminuindo o tamanho das fibras e conseqüentemente, aumentando a área de superfície das mesmas (DAMASIO, 2015; FORNARI JUNIOR, 2017).

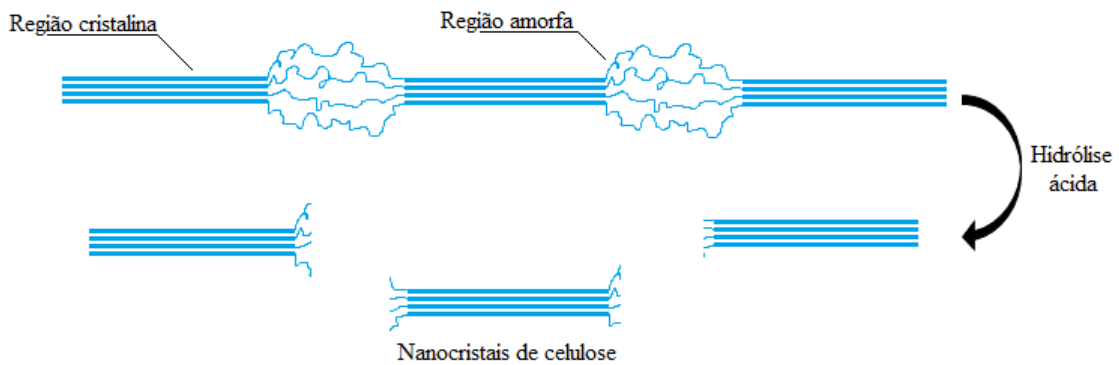
A CNF apresenta regiões amorfas e cristalinas que compõem uma cadeia mais alongada no sentido longitudinal, quando comparada aos nanocristais de celulose. Dessa forma, o longo comprimento das cadeias de celulose, associado à grande quantidade de grupos hidroxílicos expostos em sua superfície, potencializa a reatividade dessas estruturas, por meio da formação de inúmeras ligações de hidrogênio, o que permite minimizar os espaços vazios entre as cadeias, resultando em uma maior densidade e maior transparência (MARTINS, 2017).

Apesar disso, deve-se levar em conta o alto consumo de energia requerido nos processos que utilizam o princípio mecânico. A deslignificação das fibras celulósicas favorece a fibrilação e reduz a energia consumida durante o processo de obtenção de CNF. Dessa forma, a remoção da lignina das fibras por processos de deslignificação é etapa de grande importância para obtenção das nanofibrilas de celulose (BARROS, 2020).

### **2.7.2 Celulose nanocristalina - CNC**

Os domínios cristalinos presentes nas fibras vegetais podem ser isolados através da hidrólise ácida ou enzimática. Esse processo capacita a desagregação das microfibrilas e a quebra de grande parte da fração amorfa da celulose, resultando em estruturas de formato fino e alongado, similares a agulhas, em escala nanométrica, denominadas como celulose nanocristalina, nanocristais de celulose ou ainda *whiskers* (BARROS, 2017). A Figura 14 mostra de maneira esquemática o mecanismo de obtenção da CNC por meio do processo de hidrólise ácida envolvendo a remoção das regiões amorfas das cadeias de celulose.

Figura 14 – Ilustração do mecanismo de extração dos nanocristais de celulose por meio de hidrólise ácida.



Fonte: A autora (2020).

Os nanocristais de celulose são os segmentos da cadeia de celulose que crescem em condições controladas, permitindo a formação de cristais individuais de elevada pureza e com o mínimo de defeitos (DAMASIO, 2015). Essa estrutura altamente ordenada tem sido fonte de várias pesquisas devido à suas propriedades intrinsecamente atraentes, como densidade em torno de  $1,52 \text{ g/cm}^3$ , alta área de superfície, razão de aspecto superior a 10, biocompatibilidade e biodegradabilidade, além do seu caráter de renovável e abundância natural (BARROS, 2017). Dessa forma, as CNC's podem conferir não somente alta resistência, mas também mudanças significativas em algumas propriedades importantes, quando introduzidos à composição de materiais elétricos, ópticos, magnéticos, ferromagnéticos, dielétricos e condutores (OLIVEIRA *et al.*, 2014).

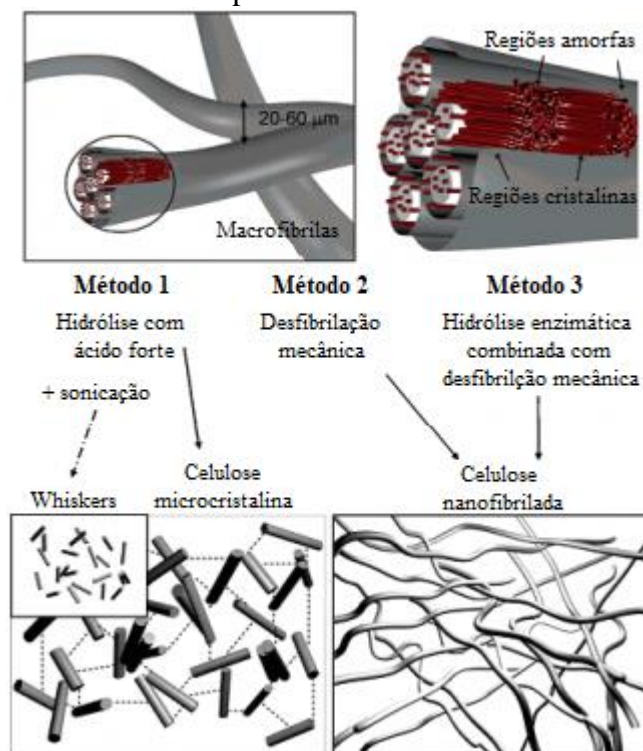
Em teoria, o grau de cristalinidade dos nanocristais deveria assumir o valor de 100%, entretanto devido à presença de domínios amorfos remanescentes, os valores experimentais, em geral, não ultrapassam 90%. Já com relação à degradação térmica, a celulose nanocristalina, tipicamente, apresenta temperatura de degradação térmica entre 200 e 300°C (BARROS, 2017). No entanto, suas propriedades dependem de vários fatores, principalmente das dimensões nanométricas dos nanocristais, das condições utilizadas no processo de hidrólise, do material lignocelulósico precursor e de modificações superficiais realizadas (LU *et al.*, 2014).

## 2.8 MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DE NANOCELULOSE

Existem diversas variações nos métodos para extração de nanoceluloses a partir de diferentes biomassas vegetais. Esses processos podem empregar rotas mecânicas, químicas, enzimáticas ou, até mesmo, a combinação delas (BUFALINO, 2014). Até o momento, as

nanoceluloses podem ser divididas em três grandes grupos: os nanocristais de celulose (CNC); a celulose microfibrilada (CMF); e a celulose nanofibrilada (CNF). Embora esses tipos apresentem semelhanças em sua composição química, eles diferem em cristalinidade, tamanho e algumas propriedades. Essas diferenças estão associadas à fonte lignocelulósica, bem como, aos métodos de extração utilizado (DAMASIO, 2015; SEBEN, 2011). A imagem a seguir (Figura 15) destaca de maneira esquemática as principais rotas de obtenção da celulose em diversas morfologias e tamanhos.

Figura 15 – Ilustração esquemática do mecanismo de extração das diferentes morfologias da celulose a partir da fibra de celulose.



Fonte: Adaptado de PAAKKO *et al.* (2007).

Os processos químicos são os mais comumente e industrialmente utilizados. No entanto, várias variáveis estão envolvidas na eficiência desse processo. A matéria-prima celulósica influencia muito no tipo e concentração do reagente utilizado, que por sua vez controla a taxa de velocidade da reação. Além disso, outras variáveis importantes são o tempo e temperatura do tratamento (SEBEN, 2011).

O processo para o isolamento dos nanocristais a partir de fontes lignocelulosicas consiste em várias etapas, tendo início no pré-tratamento da matéria-prima, passando pela hidrólise, centrifugação e dispersão da suspensão obtida (VASQUES, 2018).

### 2.8.1 Pré-tratamento

Uma vez que, em geral, a hidrólise dos componentes estruturais do material lignocelulósico é comprometida pela cristalinidade da celulose, umidade, grau de polimerização e acessibilidade da área superficial, o pré-tratamento se faz uma etapa essencial para melhorar a reatividade da fibra de celulose. Esse processo tem por objetivo romper a barreira física da parede celular, solubilizar a hemicelulose, além de, modificar a estrutura da lignina. Sendo assim, essa etapa facilita uma posterior hidrólise através da criação de locais acessíveis para que ocorra a reação (BARROS, 2017; LIMA, 2018).

Dependendo do material de interesse e da fonte de extração, diferentes tipos de pré-tratamentos podem ser aplicados. Existem pré-tratamentos: físicos, como a moagem, trituração, congelamento e radiação que visam aumentar a superfície de contato por meio da redução do tamanho de partícula do material precursor; químicos, através da utilização de solventes orgânicos, gás ozônio, líquidos iônicos, tratamentos alcalinos e ácidos; ou ainda, pré-tratamentos biológicos, que utilizam de microrganismos como os fungos para transformar a biomassa em compostos mais reativos à hidrólise (PEREIRA, 2010; GONZALES, 2013). Dentre os pré-tratamentos existentes e utilizados destacam-se os tratamentos de mercerização e de branqueamento.

#### 2.8.1.1 Mercerização

Tal procedimento consiste em tratar o material lignocelulósico com uma base forte. Usa-se, geralmente, hidróxido de sódio, porém outras bases como hidróxido de lítio e hidróxido de potássio também podem ser usadas, no entanto, devido ao fato desses reagentes apresentarem um custo elevado, torna-se inviável sua utilização em larga escala. Dessa forma, a mercerização constitui-se basicamente da imersão da fibra em NaOH, sob agitação. Neste processo ocorre a solubilização da hemicelulose e outros componentes presentes na fibra e também desestruturação das moléculas de lignina, facilitando sua posterior remoção. Dependendo das condições utilizadas, a remoção pode ser desde branda até a degradação. Fatores como concentração da solução, proporção fibra/solução, tempo de exposição e temperatura são bastante importantes a serem levados em consideração, visto que influencia muito no produto final obtido (PEREIRA, 2010; SOUZA, 2014).

### 2.8.1.2 Branqueamento

O branqueamento de fibras vegetais é realizado com o intuito de solubilizar e remover derivados de lignina e hemicelulose remanescentes através do uso de agentes oxidantes, em condições controladas pra proteger os monossacarídeos presentes na celulose, conferindo assim, um melhor aspecto à celulose e aumentando seu valor agregado. Fatores como o uso do reagente ou solução, a concentração, o tempo de exposição e a temperatura devem ser investigados. Alguns exemplos de reagentes utilizados são: cloro; hipocloritos de sódio e de cálcio; dióxido de cloro; peróxido de hidrogênio; e ozônio. Esse tratamento, além de conferir alvura à substância, também ajuda a estabilizar a celulose e deixa as fibrilas mais expostas para possíveis tratamentos como os aplicados para extração de nanocristais de celulose que utilizam a hidrólise ácida (LIMA, 2018; PEREIRA, 2010; SOUZA, 2014)

### 2.8.2 Hidrolise ácida

A hidrólise com ácidos é um dos tratamentos mais estudados para obtenção dos nanocristais de celulose (CNC). Esse tratamento é utilizado para quebrar a região amorfa das microfibrilas de celulose em nanocristais, preservando os domínios cristalinos. A hidrólise ácida, utilizando ácidos fortes como sulfúrico e clorídrico, é atualmente o método comercial mais utilizado para extração de CNC (DAMASIO, 2015; SOUZA, 2014; SORNAS, 2018).

O ataque do ácido causa uma clivagem hidrolítica das ligações glicosídicas e acontece primeiramente nas regiões amorfas da celulose, pois além de possuírem menor densidade e maior área de contato em relação às regiões cristalinas, são regiões de acesso mais facilitado. Geralmente, altas concentrações de ácido podem aumentar o grau de hidrólise da celulose tanto nas regiões amorfas quanto nas cristalinas. Dessa forma, à medida que a concentração do ácido utilizado aumenta, os domínios cristalinos são gradualmente hidrolisados, reduzindo assim o grau de cristalinidade do material e o tamanho dos cristalitos obtidos (PEREIRA, 2010; ABITBOL; KLOSER; GRAY, 2013).

Várias condições de hidrólise ácida têm sido estudadas com o objetivo de avaliar as características dos nanocristais de celulose obtidos. Dentre as diversas metodologias destaca-se a utilização do ácido sulfúrico, que de acordo com Sonesso (2011), resulta em nanocristais mais estáveis em suspensão, devido à elevada carga superficial negativa gerada pelos íons sulfatos presentes nas superfícies dos cristalitos, promovida pela esterificação das hidroxilas. A

utilização do ácido clorídrico não provoca o mesmo efeito de carregar negativamente a superfície dos nanocristais e com isso, geralmente ocorre a precipitação ou floculação dos mesmos (TRAVALINI *et al.*, 2016).

Esse tipo de processo de obtenção de nanocelulose requer um pré-tratamento nas fibras para deslignificação e branqueamento, visando a remoção principalmente de hemicelulose e lignina e facilitando a ação do ácido. Após o processo de hidrólise é necessário que se faça a lavagem por centrifugação, diálise da suspensão até atingir a neutralidade, dispersão dos nanocristais de celulose e filtração da suspensão (SOUZA, 2014).

Os fatores importantes para a realização bem sucedida desse tratamento envolvem o ácido e a concentração utilizada, tempo de hidrólise e temperatura. Esses aspectos podem determinar o tamanho dos nanocristais, o rendimento e a qualidade da solução de nanocristais obtida (DAMASIO, 2015; PEREIRA, 2010).

## 2.9 APLICAÇÕES PARA A NANOCELULOSE

O estudo da aplicação da nanocelulose como reforço em compósitos e nanocompósitos avançou muito nos últimos anos, o que pode ser atribuído, principalmente, ao fato de ser um material sustentável, leve e de alta resistência intrínseca. Além das altas propriedades mecânicas, a nanocelulose apresenta características vantajosas como, biocompatibilidade, transparência e alta reatividade superficial, devido à presença dos grupos hidroxílicos livres. O módulo de elasticidade ao longo da cadeia do cristal de celulose foi calculado por diferentes autores e estimado entre 130 e 250 GPa (GILLIS, 1970; SAKURADA; NUKUSHINA; ITO, 1962; TASHIRO; KOBAYASHI, 1991).

Damasio (2015) descreve que dependendo do processo utilizado, estruturas diferenciadas de nanocelulose para aplicações únicas são obtidas. Isso ocorre, pois, dependendo das matérias-primas e das técnicas de desfibrilação e extração empregadas, há alteração do grau de polimerização da nanocelulose obtida, ou seja, o tamanho, a morfologia e a razão de aspecto das estruturas serão diferentes.

Nanomateriais celulósicos têm a capacidade de formar uma forte e densa rede, por meio da formação de ligações de hidrogênio, dessa forma, são excelentes para aplicações como barreiras em embalagens de produtos alimentícios ou farmacêuticos, por exemplo (MAGALHAES; CLARO, 2018). Na literatura é possível encontrar estudos com nanocompósitos multifuncionais, que utilizam dispersão de nanocristais de celulose e



nanopartículas de prata em uma matriz polimérica de poli(ácido lático), para formar uma embalagem com maior resistência térmica, mecânica e de barreira, promovida pelos nanocristais de celulose e antimicrobiana, graças às nanopartículas de prata (FORTUNATI et al, 2012).

Além da utilização de materiais nanocelulósicos na formulação de compósitos, sua aplicação também pode ser estendida à área de aditivos alimentares. Nesse sentido, podem atuar como espessante, estabilizante, emulsificante, fibra alimentar, substituto de gordura, agente crioprotetor, dentre outras alternativas (FRANCO *et al.*, 2016).

Devido a biocompatibilidade, resistência mecânica e baixa toxicidade, na área da medicina, a nanocelulose pode ser empregada em implantes cardiovasculares, enxertos vasculares e catetes uretrais, podendo também ser utilizada como uma pele artificial em queimaduras e ferimentos (ABITBOL *et al.*, 2016; FISCHER *et al.*, 2017; LIN; DUFRESNE, 2014). É importante ressaltar que, a nanocelulose por si só não tem a capacidade de regeneração celular e cicatrização de tecidos, porém, quando incorporada a outros biomateriais, como, por exemplo, o colágeno, acelera as atividades das células na regeneração de tecidos lesionados por garantir a adesão e estrutura do material associadas a suas propriedades químicas superficiais (ABITBOL *et al.*, 2016; BARROS, 2020).

Recentemente, devido à pandemia do coronavírus (COVID-19) a demanda global por álcool gel aumentou em dez vezes, segundo a Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos (ABIHPEC), o que resultou na falta do principal espessante utilizado em sua fabricação: o carbopol. Dessa forma, pesquisadores do Laboratório da Tecnologia da Madeira da Embrapa Florestas (PR) demonstraram a eficiência da utilização da celulose do tipo microfibrilada extraída da madeira de pinus e de eucalipto, como um espessante e emulsificante no preparo de álcool antisséptico e álcool em gel. Sendo assim, essa descoberta tem sido testada em diversas formulações uma vez que a celulose tem propriedades de um gel e é capaz de substituir o carbopol na emulsificação. A principal vantagem dessa substituição se dá pois, o carbopol, além de ser de origem fóssil, ainda não é fabricado no Brasil, assim, com a falta do emulsificante convencional, tem-se a oportunidade de desenvolver uma tecnologia sustentável, evitando o uso de um produto importado e escasso e utilizando a celulose que é um material renovável (EMBRAPA, 2020).

Outras aplicações na qual os nanocristais de celulose podem atuar são: aerogéis; camadas de papeis condutor para fabricação de dispositivos eletrônicos (capacitores, transistores, indutores) e papeis inteligente (sensores, dispositivos de comunicação, campos

eletromagnéticos); filmes ópticos transparentes, para embalagens translúcidas, e para telas de aparelhos eletrônicos, como celulares e computadores; lentes de contato gelatinosas; revestimentos de superfície lubrificantes; dispositivos de liberação controlada de fármacos, curativos, imobilização de células e substratos de cultura celular tridimensional (PEREIRA, 2010). Apesar das incontáveis vantagens e aplicações, algumas delas ilustradas nas imagens a seguir (Figura 16), o gasto energético devido ao processo de isolamento das nanoceluloses ainda é um fator que dificulta sua utilização em larga escala (DAMASIO, 2015).

Figura 16 – Aplicações da nanocelulose em: a) Filme de nanocelulose vegetal utilizado como curativo em queimaduras e feridas corpóreas; b) Enxerto cardiovascular de segmento longo para a artéria carótida direita de uma ovelha; c) Papel transparente para embalagens; d) Filme de nanocompósito reforçado com celulose nanofibrilar utilizado como substrato para a aplicação de diodos orgânicos emissores de luz; e) Sensor eletroquímico aplicado sobre a pele para monitorar as condições de saúde ou desempenho físico; f) Nanocelulose utilizada como espessante em álcool em gel.



Fonte: a) REVISTA OPINIÕES; b) KLEMM *et al.* (2011); c) MOON *et al.* (2011); d) OKAHISA *et al.* (2009); e) SILVA *et al.* (2020); f) EMBRAPA (2020).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 MATERIAIS

As falhas da pinha utilizadas na pesquisa foram coletadas e cedidas pelo professor orientador deste trabalho, Claudio Michel Poffo, na cidade de Caxias do Sul, no estado do Rio Grande do Sul. Os reagentes utilizados em cada etapa estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1 – Reagentes e respectivas marcas utilizados em cada tratamento realizado.

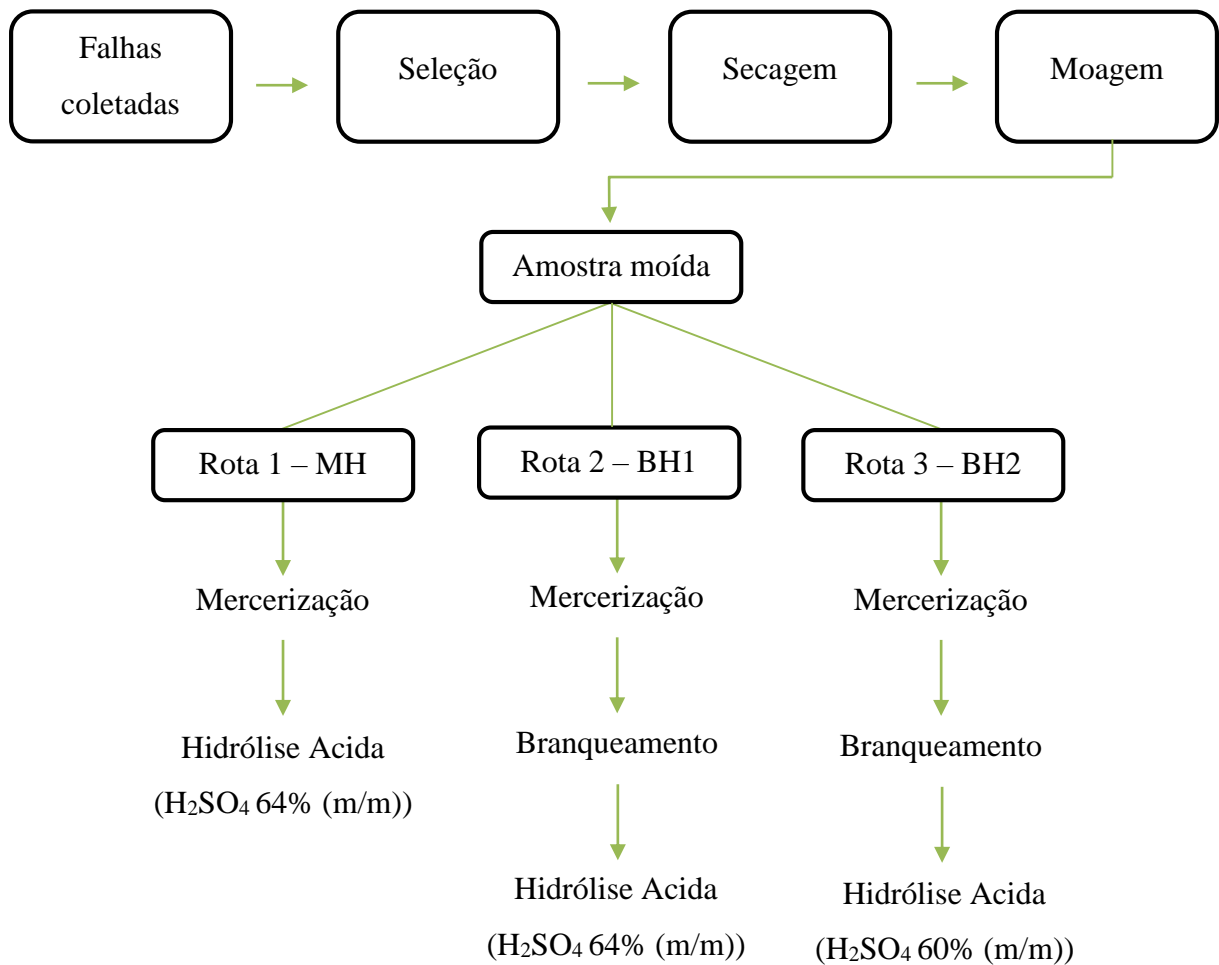
<b>Etapa</b>	<b>Reagente</b>	<b>Marca</b>
<b>Mercerização</b>	Hidróxido de sódio P.A (NaOH)	Neon Comercial
<b>Branqueamento</b>	Hidróxido de sódio P.A (NaOH)	Neon Comercial
	Peróxido de hidrogênio 50% P.A (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	CRQ Química
<b>Hidrólise ácida</b>	Ácido sulfúrico P.A (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	Lafan Química Fina

Fonte: A autora (2020).

Para a preparação do pó a partir das falhas da pinha, usou-se a estrutura e equipamentos do Laboratório de Processamento (LPRO) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) - Campus Blumenau. As etapas de extração da celulose (mercerização, branqueamento e hidrólise ácida) foram realizadas utilizando da infraestrutura do Laboratório de Meio Ambiente (LABMAM) e Laboratório de Fenômenos de Transporte (LAFET), também da UFSC - Campus Blumenau. Já as análises de caracterização apresentadas nesse trabalho, foram executadas no Laboratório de Síntese de Caracterização de Nanomateriais do Instituto Federal do Amazonas (IFAM).

#### 3.2 ETAPAS DO PROCESSO

O fluxograma a seguir apresenta, de forma esquemática, as etapas do processo de extração de celulose realizado nesta pesquisa desde a preparação do pó até a realização da hidrólise ácida.

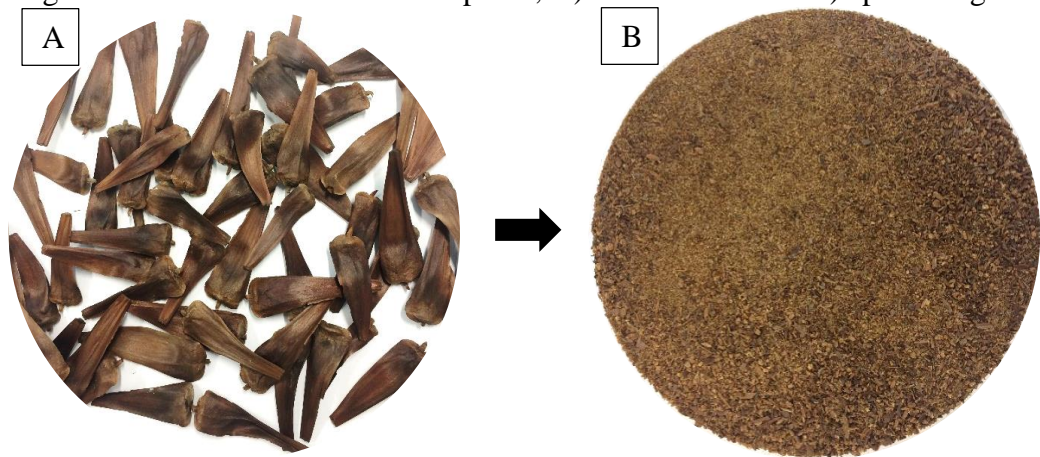


### 3.3 EXTRAÇÃO DE CELULOSE CRISTALINA

#### 3.3.1 Preparação do pó

Antes do processo de extração, as falhas foram preparadas segundo o descrito a seguir. Inicialmente, as falhas da pinha (Figura 17 – A)) foram separadas e pesadas em aproximadamente 40g. Em seguida, as mesmas, foram secas em estufa de circulação de ar forçada WEA (Figura 18), por 4h a 70 °C e resfriadas lentamente, até atingir a temperatura ambiente.

Figura 17 – Amostras de falhas da pinha, A) como coletada e B) após moagem.



Fonte: A autora (2020).

Figura 18 – Estufa de circulação de ar forçada WEA.



Fonte: A autora (2020).

Após a secagem, a amostra foi moída com o auxílio de um moinho de facas. A Figura 19 mostra o equipamento utilizado nessa etapa. O pó proveniente da moagem ((Figura 17 – B)), foi armazenado em um béquer, para a que fosse tomada a metodologia, descrita pelo Fluxograma apresentado na seção 3.2.

Figura 19 – Moinho de faca tipo Willey, marca SOLAB, modelo SL-32.



Fonte: SOLAB.

### 3.3.2 Mercerização

A amostra moída foi pesada e para cada 5g do pó utilizou-se 100 mL de solução de NaOH 5% (m/v), segundo metodologia utilizada por Pereira (2010). Nesse processo, a amostra foi tratada à temperatura ambiente sob agitação por 2 h, utilizando o agitador magnético ilustrado na Figura 20.

Figura 20 – Agitador magnético New Lab.



Fonte: A autora (2020).

Após o tratamento de mercerização, a amostra foi lavada com água comum até o ajuste do pH em 7,0 e em seguida, lavada duas vezes com água deionizada. A separação do líquido e pó foi feita por decantação a cada lavagem e, após isso, a umidade foi retirada na mesma estufa de circulação forçada de ar já utilizada anteriormente, por 3 h a 75 °C. A Figura 21 mostra a amostra após mercerização.

Figura 21 – Amostra mercerizada.



Fonte: A autora (2020).

### 3.3.3 Branqueamento

Uma parte da amostra mercerizada foi separada para realização do branqueamento. Sendo assim, foi pesado 5 g do pó tratado e utilizado 100 mL de uma solução 1:1 de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 24% (v/v) e NaOH 4% (m/m) (PEREIRA, 2010).

Em um agitador magnético foi posicionado um béquer com o pó e a solução de NaOH 4% e, aos poucos, foi adicionada a solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 24%. A temperatura foi mantida em aproximadamente 50°C por 2h. Após finalizado o tratamento, a amostra foi lavada e secada no mesmo método utilizado na mercerização. A amostra branqueada está ilustrada na Figura abaixo (Figura 22).

Figura 22 – Amostra branqueada.



Fonte: A autora (2020).

### 3.3.4 Hidrólise ácida

A hidrólise ácida foi realizada seguindo a metodologia proposta por Abitbol, Kloser e Gray (2013), com algumas adaptações. Os parâmetros utilizados para cada amostra encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2 – Parâmetros utilizados na etapa de hidrólise ácida.

Amostra	Solução (m/m)	Temperatura (°C)	Tempo (min)
MH	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 64%	45 – 50	120
BH1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 64%	45 – 50	60
BH2	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 60%	45 – 50	45

Fonte: A autora (2020).

Inicialmente preparou-se a solução de ácido sulfúrico nas concentrações necessárias. Paralelamente ao resfriamento da solução em geladeira, foi aquecido um banho de vaselina líquida em uma chapa aquecedora até que a temperatura de 45 °C fosse atingida. Além disso, para cada amostra descrita na Tabela 2, utilizou-se uma proporção de 1g do pó (amostra) para cada 20 mL da solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, previamente aquecida a 45°C no banho de vaselina.

Ao ser inserido o pó na solução, agitou-se a mistura com bastão de vidro até diminuir a viscosidade suficientemente para que a agitação magnética pudesse ser utilizada. A partir do momento em que a amostra entrou em contato com o ácido, foi iniciado a contabilização do tempo. A temperatura foi controlada para que permanecesse na faixa de 45-50 °C, por todo o tempo.

Para todos os casos, quando se atingiu o tempo estipulado, a reação foi interrompida utilizando um banho de gelo e adicionando ao béquer água deionizada gelada, contendo o mesmo volume utilizado de solução.

### 3.3.5 Centrifugação

Após a hidrólise ácida realizou-se centrifugação para ajustar o pH e concentrar a suspensão. A centrifugação foi feita em centrífuga convencional da marca LAB1000 modelo DMO412 (Figura 23), com um total de 3 ciclos de 15 min a 4500 rpm. A cada ciclo realizado, retirava-se o sobrenadante e completava-se com água deionizada gelada para iniciar a próxima



centrifugação. Ao fim dos três ciclos, a amostra foi retirada dos frascos da centrífuga e acondicionada a um béquer.

Figura 23 – Centrífuga convencional da marca LAB1000 modelo DMO412.

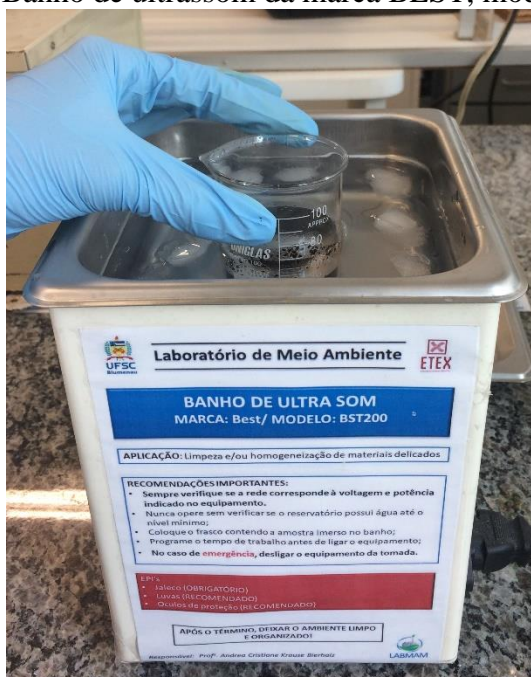


Fonte: A autora (2020).

### 3.3.6 Ultrassonificação

O béquer contendo a suspensão concentrada após centrifugação foi colocado em uma cuba de ultrassom da marca BEST, modelo BST200 com água e gelo, durante 5 minutos. O equipamento utilizado está ilustrado na Figura 24. Esse procedimento foi realizado antes e depois da diálise.

Figura 24 – Banho de ultrassom da marca BEST, modelo BST200.



Fonte: A autora (2020).

### 3.3.7 Diálise

Após finalizados a ultrassonificação, a suspensão foi inserida em uma membrana semipermeável de celulose e disposta em um recipiente contendo 5 L de água. A água foi trocada a cada 24 h e o pH foi medido com o papel indicador. Quando o pH neutro foi atingido, a diálise foi interrompida. O processo de neutralização por diálise levou em média 5 dias para ser concluído e após a conclusão, a amostra foi colocada em um béquer seguido para a realização de mais uma etapa de ultrassonificação.

## 3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

### 3.4.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR foram realizadas utilizando um espectrômetro Agilent Technologies modelo Cary 630 (Figura 25). As medições foram realizadas no Laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomateriais do Instituto Federal do Amazonas (IFAM) - Manaus. Os espectros foram obtidos considerando uma faixa de número de onda de 4000 a 650  $\text{cm}^{-1}$ , sob uma resolução de 8  $\text{cm}^{-1}$  e utilizando 128 *scans* de varredura. As amostras foram avaliadas

na forma de pó, sendo o principal objetivo dessa análise a identificação dos grupos funcionais e ligações presentes através da verificação de bandas de absorção obtidas no espectro, além de avaliar a efetividade dos tratamentos realizados.

Figura 25 – Espectrômetro Agilent Technologies modelo Cary 630.



Fonte: AGILENT (2015).

### 3.4.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi realizada em um equipamento SHIMADZU modelo TGA-50 localizado no Laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomateriais do Instituto Federal do Amazonas (IFAM), apresentado na Figura 26. As amostras foram aquecidas de 30°C a 750°C com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, sob atmosfera de Nitrogênio com vazão de 50 mL/min, utilizando-se um cadinho de platina. A quantidade de amostra em pó analisada foi de aproximadamente 5 mg.

Figura 26 – Equipamento SHIMADZU modelo TGA-50.



Fonte: Fonte: SHIMADZU.

### 3.4.3 Difração de Raio X (DRX)

Esta técnica é utilizada para caracterizar principalmente a estrutura do material, determinando seu grau de cristalinidade. Além disso, a análise de DRX também é empregada para verificação do tamanho do cristalito, simetria de Bravais, determinação da orientação de cristais, fases do material e composição química (LIMA, 2018).

As medidas de difração de raios X foram realizadas no Laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomateriais do IFAM, utilizando o difratômetro modelo D2 Phaser da marca Bruker (Figura 27), equipado com detector LinxEye, filtro de níquel, radiação Cu-K $\alpha$ , operando com uma tensão de 40 kV e uma corrente de 30 mA. Os padrões de difração dos pós foram obtidos na faixa de  $2\theta = 10 - 60^\circ$ , passo de  $0,02^\circ$  sendo 5 s/passos.

Figura 27 – Difratorômetro Bruker modelo D2 Phaser.



Fonte: BRUKER.

Também calculou-se o índice de cristalinidade (IC) utilizando a equação de Segal *et al.* (1959). No difratograma obtido dos compostos celulósicos, a parte cristalina do material é representada pela altura do pico mais alto e a parte amorfa se refere a altura mínima entre os picos. O IC é a diferença entre essas duas intensidades, dividida pela intensidade do pico mais intenso, conforme mostrado na equação a seguir (Eq. 1).

$$IC = \left( \frac{I_c - I_{am}}{I_c} \right) \times 100 \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde:

IC: Índice de cristalinidade;

$I_c$ : Intensidade do pico cristalino;

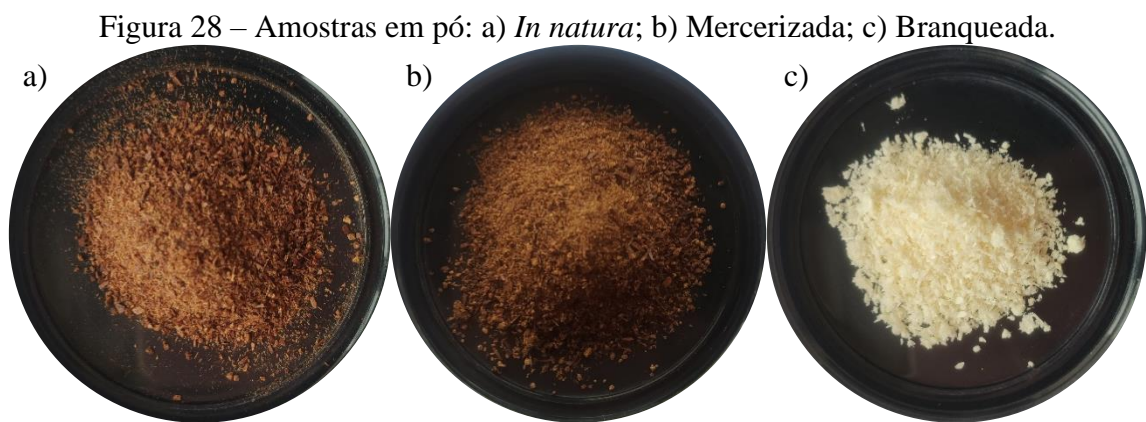
$I_{am}$ : Intensidade do halo amorfo.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esta seção contempla as principais informações e interpretações que foram obtidas após a fundamentação teórica e a realização das análises de caracterização desse estudo. As amostras foram submetidas à uma análise do aspecto visual, espectroscopia por transformada de Fourier, análise termogravimétrica e difração de raio X.

### 4.1 ASPÉCTO VISUAL DAS AMOSTRAS

Durante o desenvolvimento do estudo foram realizadas análises quanto ao aspecto visual das amostras à medida que foram sendo executadas as etapas de tratamento. Com base nas imagens é possível visualizar como os tratamentos empregados alteraram a coloração das amostras. Na Figura 28 estão ilustradas as amostras em pó *in natura*, após mercerização e após branqueamento, respectivamente.

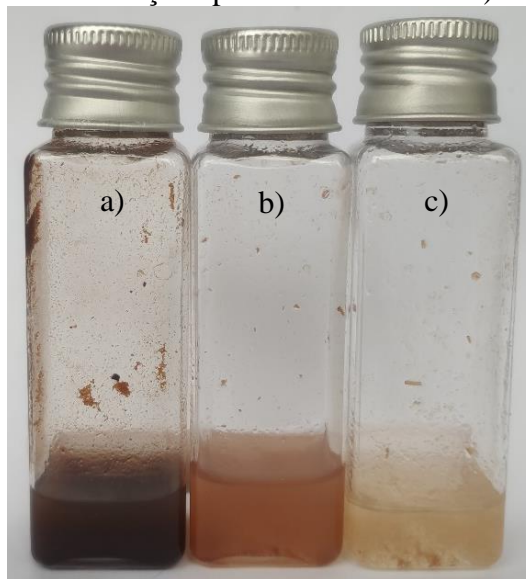


Fonte: A autora (2020).

Dentre as amostras foi possível verificar um leve aumento na intensidade da cor da amostra mercerizada (Figura 28 – b)), em relação àquela *in natura* (Figura 28 – a)). No caso da fibra branqueada, como o nome já diz, o tratamento confere alvura à amostra devido à utilização do peróxido de hidrogênio, além de aumentar a estabilidade da celulose e deixar as fibrilas mais expostas para os próximos tratamentos (LIMA,2018). No entanto, assim que se inseriu o pó branqueado na solução de ácido sulfúrico, foi verificado um escurecimento da amostra novamente. Essa coloração escura pode estar relacionada à presença de lignina residual, que permaneceu no material mesmo após o branqueamento devido ao seu alto peso molecular,

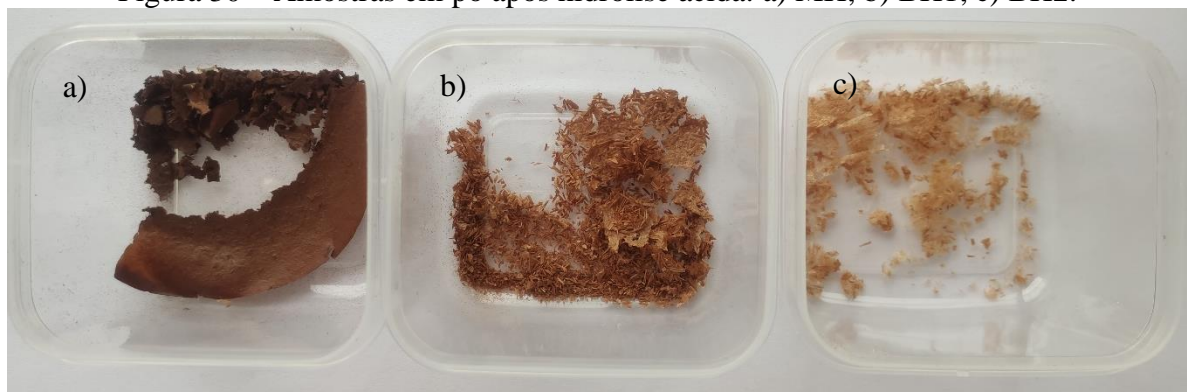
hidrofóbica e por apresentar ligações químicas fortes com a celulose, o que torna o branqueamento celulósico tão complexo (FAVARO, 2015). Na Figura 29 e 30 é notável a diferença de coloração das amostras tanto em solução quanto em pó, o que possivelmente está relacionado, justamente, ao teor de lignina residual das amostras, sendo assim, pode-se dizer segundo a coloração mais clara, que a BH2 apresenta teor de lignina inferior às demais, o que pode estar relacionado às variáveis da etapa de hidrólise ácida, que garantiu uma melhor desestruturação da lignina nesse caso em relação aos outros dois (FAVARO, 2015).

Figura 29 – Amostras em solução após hidrólise ácida: a) MH; b) BH1; c) BH2.



Fonte: A autora (2020).

Figura 30 – Amostras em pó após hidrólise ácida: a) MH; b) BH1; c) BH2.



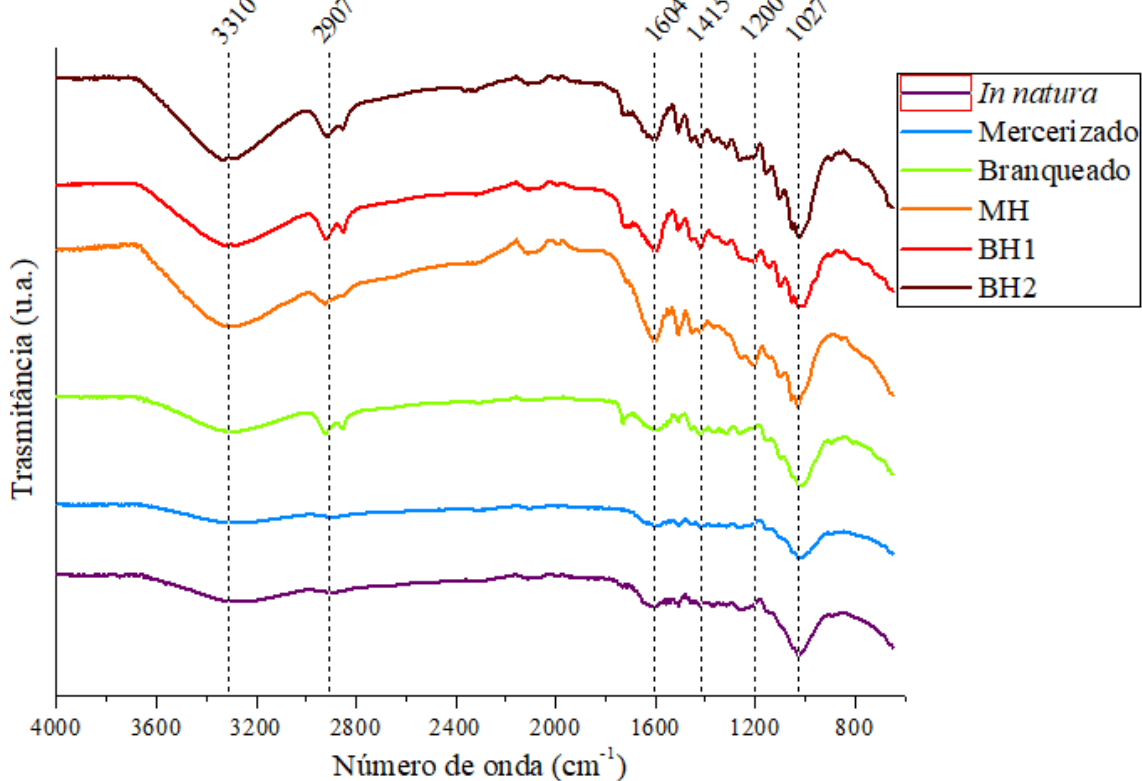
Fonte: A autora (2020).

#### 4.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

As amostras das falhas da pinha *in natura* e tratadas das diferentes formas já descritas foram submetidas à análise não destrutiva de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Essa técnica utiliza feixes de luz infravermelho e teve o intuito de identificar e analisar os grupos funcionais e ligações presentes através das bandas de absorção obtidas no espectro, além de avaliar a efetividade dos tratamentos realizados na remoção da hemicelulose e componentes não celulósicos da amostra bruta.

Sabe-se que biomassas lignocelulósicas são compostas, principalmente, por celulose, hemicelulose e lignina e que esses componentes são, em sua maioria, constituídos por alcenos, grupos aromáticos e diferentes grupos funcionais contendo oxigênio, como éster, cetona e álcool (GONZALES, 2013). Os espectros obtidos estão demonstrados na Figura 31 e as atribuições para os modos vibracionais serão descritas na tabela a seguir Tabela 3.

Figura 31 – Espectros as falhas da pinha *in natura* e durante cada etapa de tratamento.



Fonte: A autora (2020).



Tabela 3 – Modos vibracionais observados nos espectros e suas atribuições.

<b>ATRIBUIÇÕES</b>	<b><i>In natura</i> (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Mercerizado (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Branqueado (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>MH (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>BH1 (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>BH2 (cm<sup>-1</sup>)</b>
<b>γ OH intra e intermoleculares – celulose e hemicelulose</b>	3273	3273	3294	3295	3291	3336
<b>γ CH – celulose, triglicerídeos, ésteres, ácidos graxos, ácidos resinosos e esteróis</b>	2896	2900	2922	2922	2919	2919
<b>γ CH<sub>2</sub> assimétricos – hemicelulose, triglicerídeos, ácidos graxos, resinosos e esteróis</b>	-	-	2855	2855	2851	2855
<b>γ C=O (carbonila), principalmente de éster</b>	-	-	1732	-	1725	1732
<b>γ C=O e C-O de ácidos carboxílicos - hemicelulose</b>	1618	1592	1595	1606	1600	1606
<b>Vibrações do anel aromático presente na lignina (C=C)</b>	1510	1506	1510	1510	1510	1510
<b>δ CH<sub>2</sub> simétrico de celulose, hemicelulose, δ CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub> de triglicerídeos e ácidos graxos</b>	1457	1457	1457	1457	1457	1457
<b>Vibrações assimétricas de ligações S = O, devido à reações de esterificação</b>	-	-	-	1412	1413	1413
<b>Vibrações simétricas de ligações S = O, devido à reações de esterificação</b>	-	-	-	1196	1200	1200
<b>γ COC de ligação β-glucosídica – celulose</b>	-	-	-	1161	1159	1161
<b>Vibrações de ligações C-O e C-H - celulose</b>	1025	1021	1021	1029	1025	1025

\* γ: estiramento e δ: deformação.

Fonte: GURGEL (2007); CESAR (2013); LIMA (2016); VASQUES (2018).

É possível observar em todos os gráficos a existência de uma banda larga entre 3600 e 3200 cm<sup>-1</sup>. Essa banda refere-se ao estiramento dos grupos hidroxila (OH) das ligações inter e intramoleculares e fica evidente o aumento da intensidade conforme são realizados os tratamentos químicos (LIMA, 2018). Esse aumento pode ser atribuído à uma eficiência no processo de isolamento da celulose, uma vez que, segundo um estudo realizado por Yang *et al.* (2007), dentre os componentes presentes nos resíduos lignocelulósicos, a celulose apresenta a maior absorção nessa frequência, além de que, a presença de íons hidroxila livres é característico, também, da formação de nanocristais de celulose (BARROS, 2017).

A região de aproximadamente 2900 cm<sup>-1</sup>, corresponde a um alongamento vibracional de ligações características de polissacarídeos e materiais lignocelulosicos, entre carbono e hidrogênio (C-H) presentes na celulose, lignina e hemicelulose, por exemplo (BARROS, 2020).

As bandas obtidas entre 2851 e 2855  $\text{cm}^{-1}$ , para os espectros das fibras branqueada, mercerizada e hidrolisada (MH) e branqueada e hidrolisada nas duas condições descritas (BH1 e BH2), confirmam a presença de hemicelulose residual mesmo após o processamento das amostras, pois referem-se ao modo vibracional do estiramento das ligações de  $\text{CH}_2$  dos grupos que constituem, especialmente, a hemicelulose. Além disso, em torno de 1604  $\text{cm}^{-1}$ , os gráficos mostram bandas de absorção que podem ser associadas ao estiramento de ácidos carboxílicos,  $\text{C}=\text{O}$  e  $\text{C}-\text{O}$ , presentes, principalmente, na estrutura da hemicelulose (DAMASIO, 2015).

A banda de baixa intensidade correspondente ao número de onda 1510  $\text{cm}^{-1}$  revela a presença de lignina residual mesmo após a realização dos tratamentos, pois refere-se a vibrações do anel aromático presente, sobretudo, nessa estrutura (VASQUES, 2018).

Nos gráficos das amostras as quais foram submetidas à hidrólise ácida (MH, BH1 e BH2) foi possível observar o aparecimento de bandas em 1415  $\text{cm}^{-1}$  e 1200  $\text{cm}^{-1}$  que correspondem à vibrações de ligações  $\text{S}=\text{O}$ , que ocorrem devido à reações de esterificação (LU; HSIEH, 2010). Isso se deve pela conversão de alguns grupos hidroxila em regiões sulfatadas decorrentes do tratamento com ácido sulfúrico (PODSIADLO *et al.*, 2005; LU *et al.*, 2014). De acordo com Barbosa (2007), compostos que apresentam enxofre na forma de sulfatos ( $\text{R}-\text{O}-\text{SO}_2-\text{OR}'$ ) podem apresentar vibrações assimétricas (entre 1415 e 1370  $\text{cm}^{-1}$ ) e simétricas (de 1200 a 1185  $\text{cm}^{-1}$ ) as quais são similares às encontradas para as amostras submetidas ao tratamento ácido em questão.

A absorção localizada em 1160  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída à estrutura glicosídica, indicando que a molécula do polissacarídeo de celulose foi quebrada devido à hidrólise ácida. Essa quebra se dá por meio dos íons hidrônio que penetram entre as regiões amorfas das cadeias de celulose, promovendo a clivagem hidrolítica de ligações glicosídicas, isolando as estruturas cristalinas, ou nanocristais de celulose (BARROS, 2017).

Por fim, os picos referentes a faixa entre 1061 e 894  $\text{cm}^{-1}$  são diretamente ligados com vibrações de ligações  $\text{C}-\text{O}$  e  $\text{C}-\text{H}$ , presentes na cadeia do polímero de celulose (ALEMDAR; SAIN, 2008b). Como também observado por Flauzino Neto *et al.* (2013), o aparecimento desses picos para as amostras tratadas revela um possível aumento da porcentagem de material celulósico devido à extração de impurezas durante a hidrólise.

Com base nos espectros realizados para cada etapa de tratamento, fica evidente que a mercerização, por si só, não causa demasiadas alterações na fibra bruta e, conseqüentemente, não se apresenta como uma etapa de pré-tratamento tão eficiente no isolamento da celulose, nesse caso estudado, quanto o branqueamento. No entanto, a partir da realização do tratamento

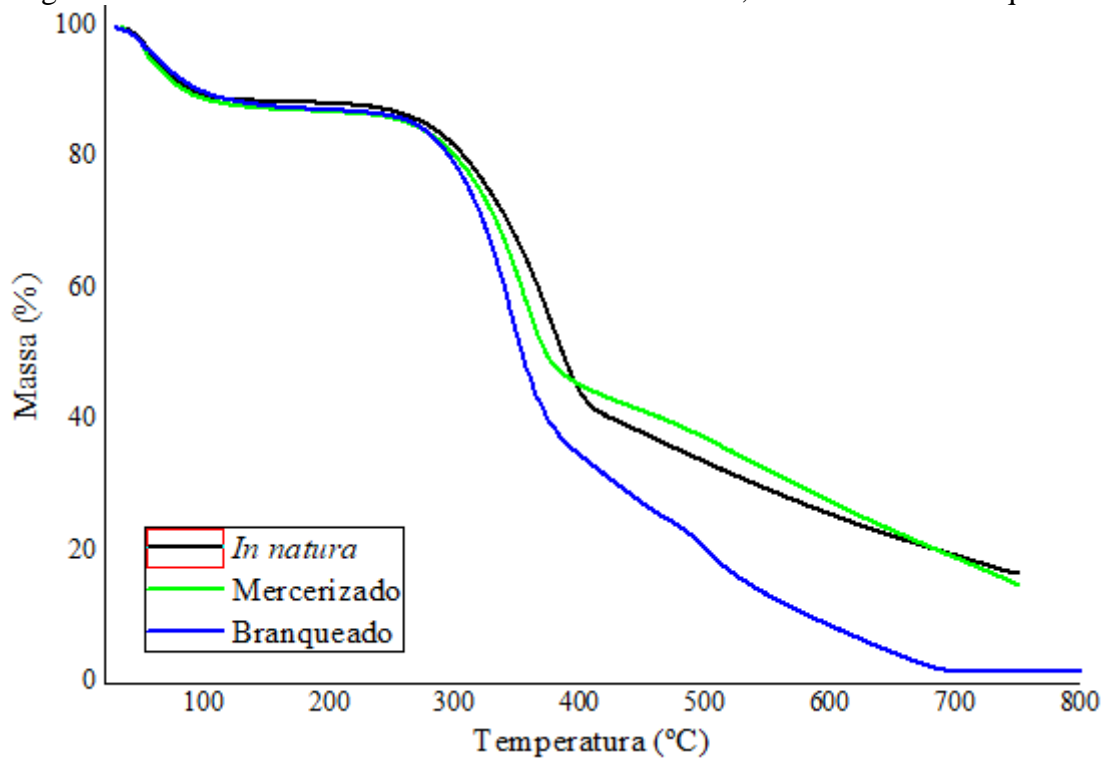
de branqueamento fica claro uma alteração mais significativa em relação à amostra *in natura*, exibindo um maior efeito no processo de extração de celulose como um todo. É possível verificar, também, que as amostras após a hidrólise ácida apresentam maior intensidade dos picos de absorção quando comparadas às não hidrolisadas (*in natura*, mercerizada e branqueada). Esse efeito pode ser relacionado à eficiência do processo de hidrólise na quebra e isolamento dos componentes presentes nas amostras da falha da pinha. É visível a existência de hemicelulose e lignina residual, porém, fica evidente também, que o processo realizado apresentou efeitos positivos no rompimento da barreira física da parede celular, solubilização da hemicelulose e modificação da estrutura da lignina, uma vez que os espectros apresentam alterações significativas na intensidade dos picos, principalmente. Além disso, de acordo com os gráficos pode-se concluir, ainda, que os espectros são característicos da celulose tipo I, já que os modos vibracionais de estiramento das ligações O-H e C-H e deformação dos grupos CH<sub>2</sub> estão centrados próximos a 3340, 2899 e 1430 cm<sup>-1</sup> (BARROS, 2017).

#### 4.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA/DTG)

As curvas de TGA representam a porcentagem de perda de massa, em função da temperatura, enquanto que o DTG corresponde à derivada das curvas TGA e apresenta a variação da massa em relação ao tempo, em função, também, da temperatura. Essa análise tem como principal objetivo descrever o comportamento térmico das amostras, destacando o intervalo de temperatura na qual ocorre eventos de evaporação, redução, oxidação ou decomposição, havendo ganho ou perda de massa.

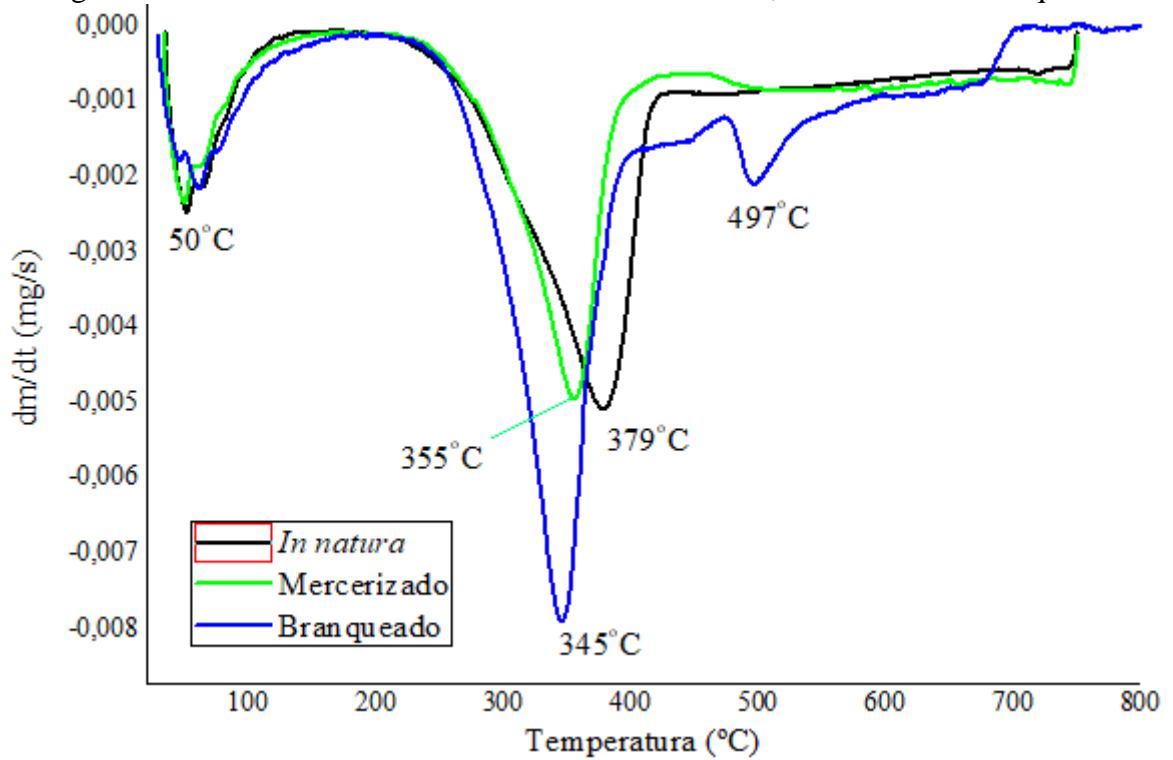
As curvas TGA/DTG são importantes, pois a compreensão da estabilidade térmica é um fator essencial para que a nanocelulose possa ser projetada como reforço eficaz em nanocompósitos, por exemplo. A temperatura típica de processamento de polímeros termoplásticos é superior a 200°C, logo a nanocelulose, cada vez mais utilizada como agentes de reforço, deve suportar tais temperaturas. (ROMAN; WINTER, 2004). Nas Figuras 32 e 33 estão ilustrados os gráficos das análises termogravimétricas de TGA e DTG, respectivamente, para as falhas *in natura* e as pré-tratadas por mercerização e branqueamento, bem como, nas Figuras 34 e 35 para as amostras *in natura* e branqueadas e hidrolisadas em ambas as condições (BH1 e BH2). Além disso, na Tabela 4 verifica-se as temperaturas inicial e final de degradação (T<sub>i</sub> e T<sub>f</sub>, respectivamente) e a temperatura no qual a taxa de degradação é máxima (T<sub>p</sub>), já na Tabela 5 relaciona-se a perda de massa em cada evento.

Figura 32 – Curvas de TGA referente às falhas *in natura*, mercerizada e branqueada.



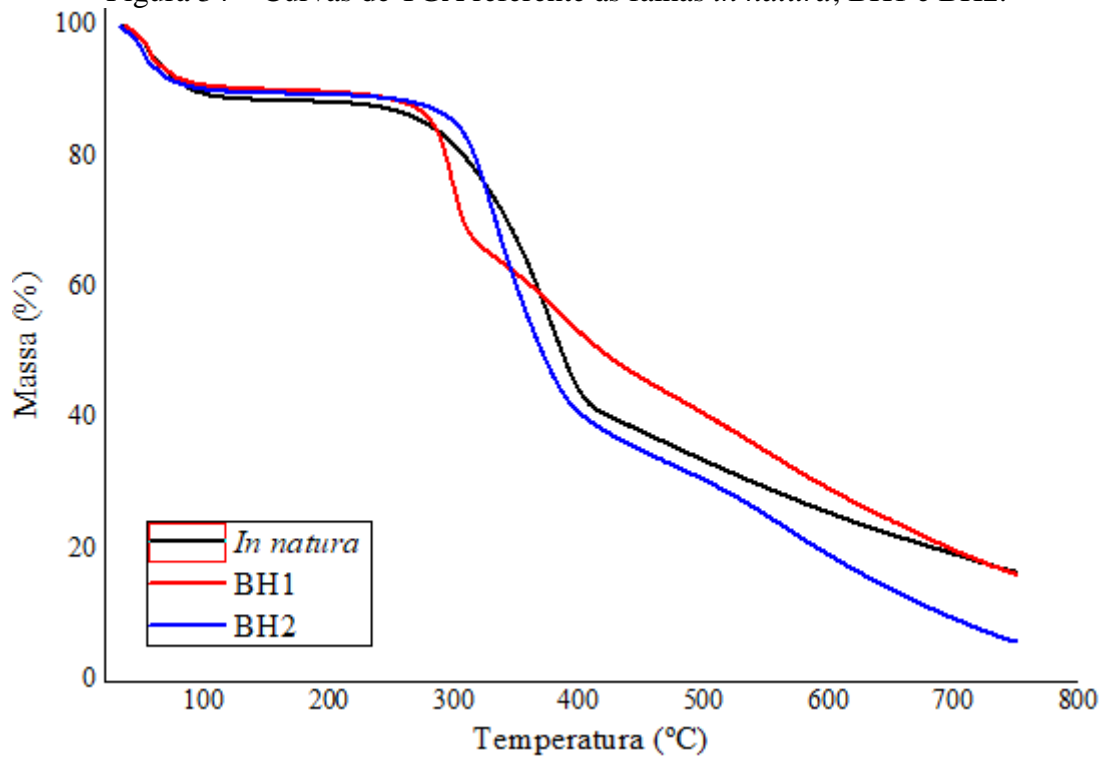
Fonte: A autora (2020).

Figura 33 – Curvas de DTG referente às falhas *in natura*, mercerizada e branqueada.



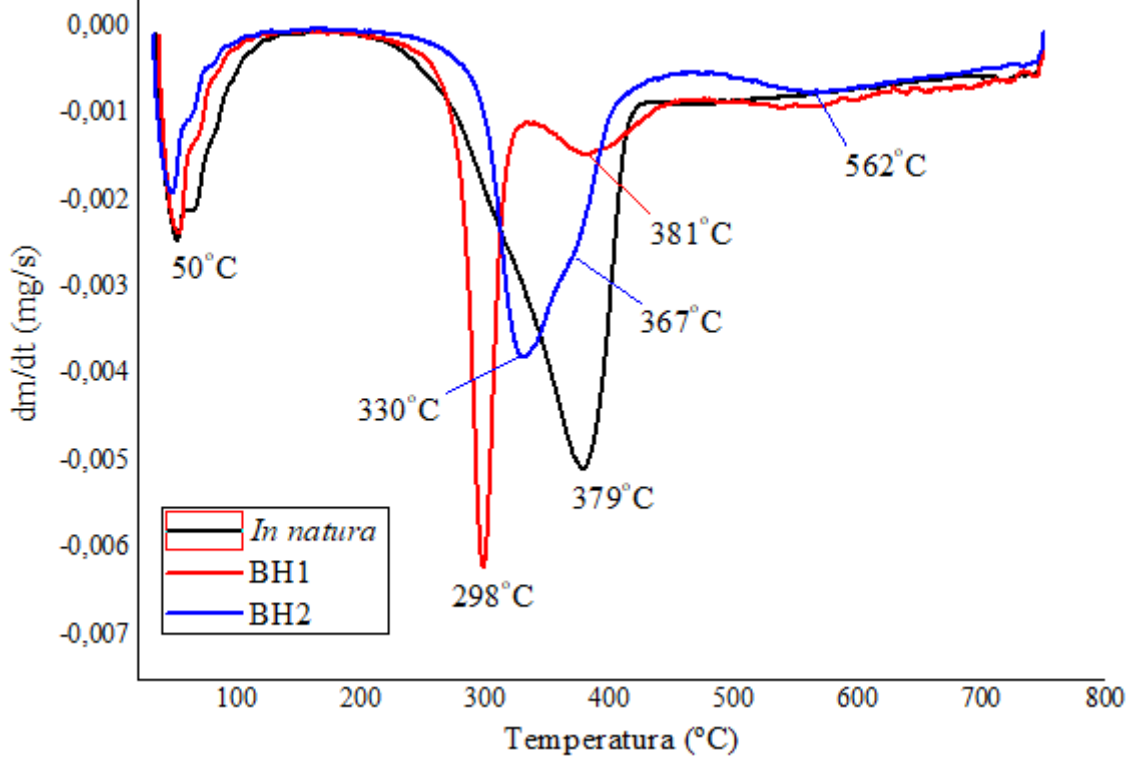
Fonte: A autora (2020).

Figura 34 – Curvas de TGA referente às falhas *in natura*, BH1 e BH2.



Fonte: A autora (2020).

Figura 35 – Curvas de DTG referente às falhas *in natura*, BH1 e BH2.



Fonte: A autora (2020).

Tabela 4 – Eventos térmicos e temperatura de ocorrência em cada amostra.

Amostra	Evento 1		Evento 2			Evento 3			Evento 4			Resíduo (%)
	T <sub>p</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>p</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>p</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>p</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	
<i>In natura</i>	51	102	290	379	404	-	-	-	-	-	-	17
Mercerizado	50	95	276	355	379	-	-	-	-	-	-	15
Branqueado	61	108	276	345	379	379	497	564	-	-	-	2
BH1	52	103	280	298	312	312	381	435	-	-	-	14
BH2	47	98	300	330	-	-	367	392	489	562	705	6

Fonte: A autora (2020).

Tabela 5 – Perda de massa associada aos eventos térmicos.

Amostra	Perda de Massa (%)			
	Evento 1	Evento 2	Evento 3	Evento 4
<i>In natura</i>	11	72	-	-
Mercerizado	11	74	-	-
Branqueado	12	50	46	-
BH1	9	23	64	-
BH2	11	18	30	35

Fonte: A autora (2020).

A partir da análise de TGA e DTG foi possível observar os estágios de degradação térmica das amostras. Primeiramente, constatou-se um comportamento similar para todos os casos, onde, o primeiro evento térmico, de baixa intensidade, ocorreu até cerca de 100 °C. Esse estágio está relacionado à perda de umidade superficial, devido evaporação de água não ligada quimicamente à estrutura, além da possível degradação de compostos de baixo peso molecular que necessitam de menor energia de ativação, como é o caso da hemicelulose (BARROS, 2020; DAMASIO, 2015).

Dentre os pré-tratamentos realizados (Figuras 32 e 33), fica evidente uma maior similaridade no comportamento térmico da amostra mercerizada em relação à *in natura*, isso demonstra, assim como já notado anteriormente, na análise de FTIR, que apenas esse tratamento, nas condições utilizadas, não garantiu a solubilização completa da hemicelulose e outros componentes presentes na fibra e que a remoção ocorreu de forma branda. No entanto, pode se dizer, analisando os gráficos, que a partir da etapa de branqueamento, realizada com o intuito de solubilizar e remover derivados de lignina e hemicelulose remanescentes, ocorreu uma alteração mais significativa na morfologia da amostra, vista pela presença de um terceiro

evento térmico referente à degradação da lignina que foi facilitada por meio do rompimento da barreira física da parede celular, aumentando a área de superfície e promovendo sua degradação.

Ao analisar as curvas sobrepostas de TGA e DTG (Figuras 34 e 35) referente às amostras *in natura*, BH1 e BH2, verificou-se, conforme a Tabela 4, que as amostras submetidas ao processo de hidrólise ácida (BH1 e BH2) apresentaram mais estágios de degradação da celulose, diferentemente da *in natura* que sofreu apenas uma etapa de degradação, sendo máxima a 379 °C. Morán *et al.* (2008) relataram que, em geral, a reação de pirólise da celulose ocorre em apenas uma etapa, em que, até cerca de 400 °C, toda a celulose presente já foi decomposta. Entretanto, de acordo com os estudos realizados por Roman e Winter (2004), após a submissão de uma biomassa à hidrólise com ácido sulfúrico ocorre a substituição dos grupos hidroxila por grupos sulfato, minimizando a energia de ativação para a decomposição das cadeias de celulose e, conseqüentemente, reduzindo a estabilidade térmica da mesma. Essa substituição faz com que os cristais de celulose apresentem mais etapas de degradação. Dessa forma, a reação ocorre, primeiramente, nas cadeias de celulose as quais contêm grupos sulfato, já que, esses são responsáveis por promover reações de desidratação, liberando água e catalisando a degradação da celulose. Já em temperaturas maiores, tem-se a degradação das cadeias com baixa quantidade de grupos sulfato ou que não apresentaram substituição (WANG; DING; CHENG, 2007).

Dessa forma, através das Tabelas e dos gráficos ilustrados anteriormente, é possível constatar o efeito da sulfatação das cadeias de celulose, onde, para o Evento 2 verifica-se a menor estabilidade térmica das amostras BH1 e BH2 em relação às demais, tendo uma taxa de degradação máxima a 298 e 330 °C, respectivamente, referente à degradação das cadeias de celulose sulfatadas. Quanto à degradação da celulose em dois estágios, foi observado picos bem acentuados para a amostra BH1, enquanto que, para o BH2 notou-se uma sobreposição de picos pouco pronunciada. Entretanto, constatou-se a presença de dois eventos térmicos recionados à celulose em ambas as amostras, confirmando assim a existência de uma porção de nanocristais de celulose nas falhas submetidas ao processo de mercerização, branqueamento e hidrólise ácida. Além disso, a partir dos resultados TGA/DTG podemos concluir que a amostra BH2 demonstrou maior estabilidade térmica quando comparado à BH1.

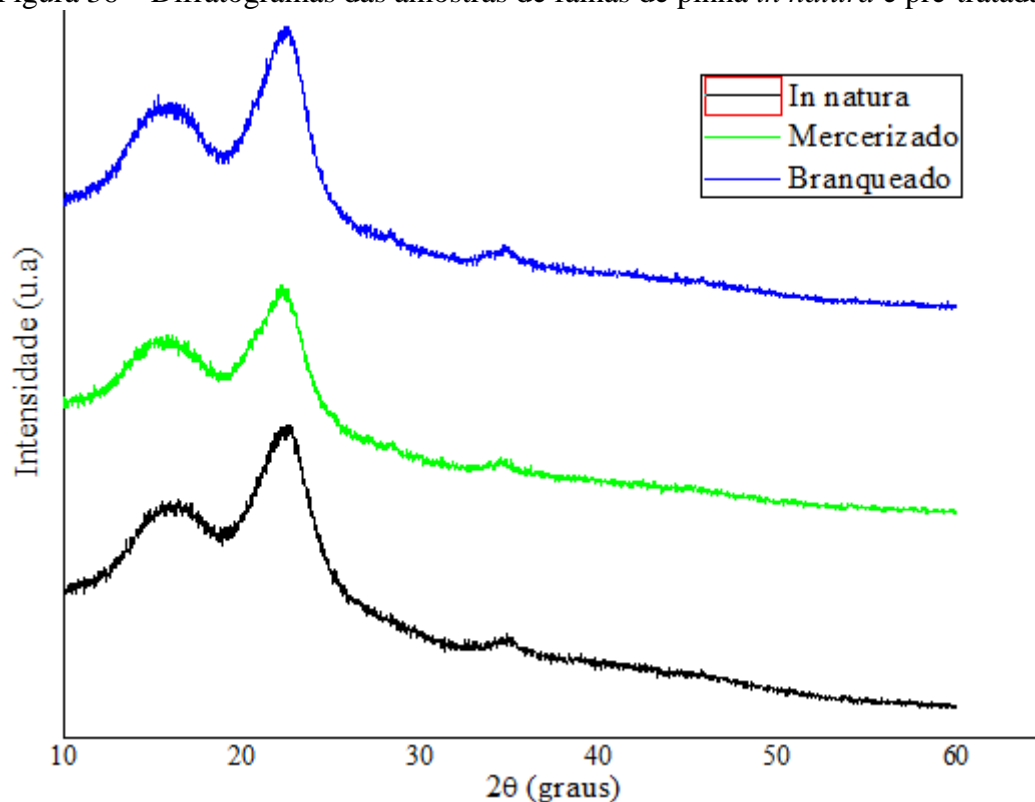
Por fim, na curva da amostra BH2 é visto um evento térmico em uma faixa de temperatura superior aos demais, entre 489 e 705 °C, com  $T_p$  igual a 562 °C, relativo à

degradação de estruturas de lignina remanescentes, a qual possui estabilidade térmica significativamente maior, devido sua alta massa molecular (BARROS; 2020).

#### 4.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

As amostras *in natura*, pré-tratadas (mercerização e branqueamento) e hidrolisadas (BH1 e BH2) o foram submetidas à análise de difração de raios X a fim de obter informações estruturais e avaliar o índice de cristalinidade da celulose (IC) que constituem as mesmas e sua evolução ao longo dos tratamentos realizados. Os difratogramas a seguir (Figuras 36 e 37) demonstram os padrões de difração obtidos para as amostras analisadas.

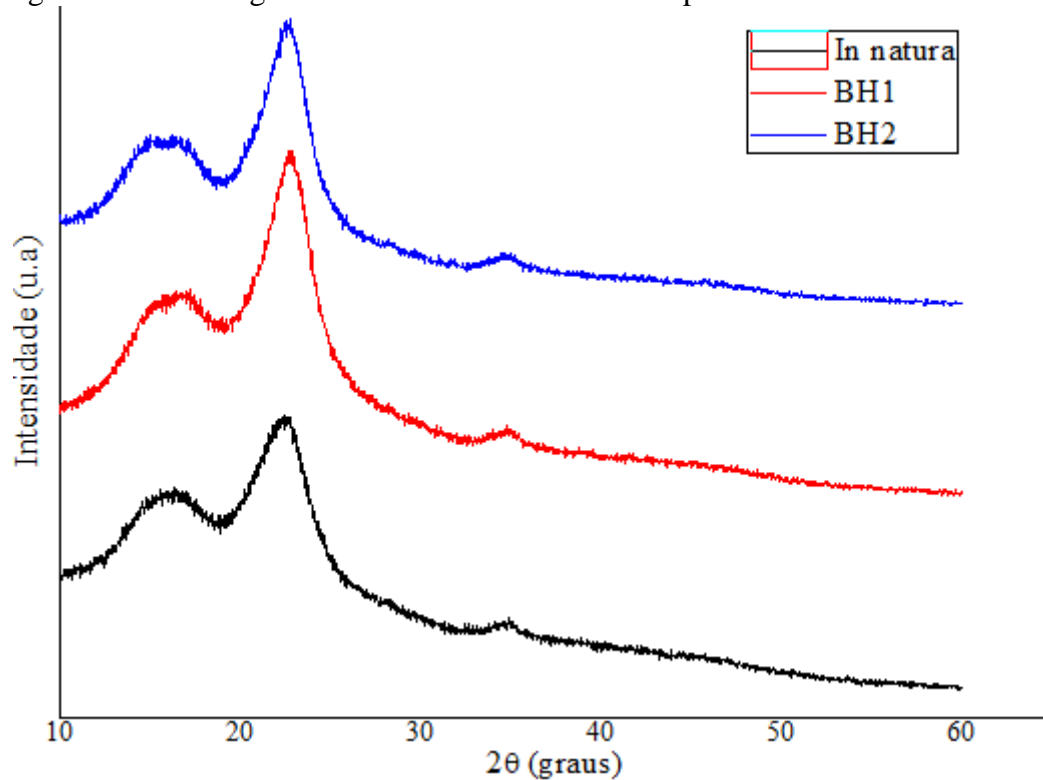
Figura 36 – Difratogramas das amostras de falhas de pinha *in natura* e pré-tratadas.



Fonte: A autora (2020).



Figura 37 – Difratomogramas das amostras de falhas de pinha *in natura* e hidrolisadas.



Fonte: A autora (2020).

Em contraste com os materiais cristalinos, que apresentam picos intensos e estreitos, os polímeros, em geral, como é o caso da celulose, apresentam reflexões de Bragg mais alargadas e sobrepostas a um padrão difuso (halo amorfo). Dessa forma, fica evidente a coexistência de regiões ordenadas e desordenadas (cristalinas e amorfas, respectivamente) em um mesmo modelo morfológico.

Ao analisar as curvas de DRX de todas as amostras, observou-se a presença de três picos principais por volta de  $2\theta = 16^\circ$  (plano 10-1),  $22^\circ$  (plano 011) e  $34^\circ$  (plano 002), típicos de estruturas da celulose tipo I, celulose nativa (MONDRAGON *et al.*, 2014; BARROS, 2020). Além disso, conforme Modragon *et al.* (2014), o aumento na intensidade dos picos após hidrólise ácida demonstra uma indicação de remoção de pectinas e parte dos constituintes amorfos presentes na estrutura da fibra.

Os respectivos índices de cristalinidade foram calculados a partir dos difratogramas e por meio da equação proposta por Segal *et al.* (1959) e seus valores estão expressos na Tabela 6. O índice de cristalinidade encontrado na fibra bruta foi de 39,2%, enquanto que para as hidrolisadas atingiu-se valores de 49,5 e 56,4%, correspondendo em um ganho de 10,3 e 17,2% no grau de cristalinidade, respectivamente.

Tabela 6 – Índice de cristalinidade das amostras.

<b>Amostra</b>	<b>Índice de Cristalinidade (%)</b>
<i>In natura</i>	39,2
Mercerizado	38,7
Branqueado	45,2
BH1	49,5
BH2	56,4

Fonte: A autora (2020).

Como esperado, as fibras não hidrolisadas apresentaram IC inferiores, além de picos com baixa intensidade em virtude da maior porção amorfa, influenciada pelo elevado teor de lignina, hemicelulose e outros componentes não celulósico presentes na fibra. Com relação às amostras BH1 e BH2 nota-se os picos cristalinos um pouco mais acentuados e intensos em razão da remoção parcial de domínios amorfos das estruturas das fibrilas elementares formadoras da celulose, aumentando a frequência das regiões cristalinas e, conseqüentemente, o grau de cristalinidade (DAMASIO, 2015; SOUZA *et al.*, 2013).

Embora, nesse estudo, tenha-se alcançado um acréscimo considerável no índice de cristalinidade da amostra BH2 em comparação com a *in natura*, uma cristalinidade de 56,4% ainda é um valor relativamente baixo em relação a ICs de nanocristais de celulose obtidos por outras fontes. Na literatura, há estudos com o propósito de extração de nanocelulose a partir de uma infinidade de precursores, como o bagaço da mandioca gerado industrialmente no processo de produção de amido de mandioca, na qual, a nanocelulose obtida apresentou índice de cristalinidade de 39% para WICAKSONO *et al.* (2013) e de 54% para TEIXEIRA *et al.* (2009) e PASQUINI *et al.* (2010). No entanto, esses valores foram baixos comparativamente a outras fontes de celulose como, por exemplo: a casca de arroz, tubérculo de batata, madeira e linter de algodão, os quais obteve-se valores entre 66 e 90% (ABE; YANO, 2009; ROSA *et al.*, 2012; MORAIS *et al.*, 2013).

O principal fator que pode influenciar na variação do grau de cristalinidade das amostras é o tempo de hidrólise ácida, sendo que, tempos muito baixos podem não promover a separação dos nanocristais, enquanto que, para tempos de extração elevados, há a possibilidade de ocorrer a degradação das cadeias e da estrutura cristalina da celulose. Dessa forma, conclui-se que as condições de preparação regem consideravelmente as propriedades da celulose obtida.

## 5 CONCLUSÃO

A partir da elaboração deste estudo verificou-se que o método empregado para extração de celulose pelas rotas 2 e 3, as quais realizaram-se os pré-tratamentos de mercerização e branqueamento como etapa anterior a hidrólise ácida, tiveram efeitos positivos, quando comparado aos resultados da amostra *in natura*. Por meio das análises de FTIR, ficou evidente uma maior intensidade dos picos, principalmente para as amostras submetidas ao pré-tratamento de branqueamento e posterior hidrólise ácida com solução de ácido sulfúrico. Esse efeito é referente ao rompimento da barreira física da parede celular, solubilização da hemicelulose e modificação da estrutura da lignina e, conseqüentemente, quebra e isolamento dos componentes presentes nas amostras da falha da pinha. Entretanto, ainda é visível a existência de bandas de absorção relacionadas a hemicelulose e lignina residuais.

Já com relação à análise da estabilidade térmica, constatou-se que as amostras BH1 e BH2 apresentaram mais estágios de degradação, diferentemente da *in natura*. Isso se dá, pois, após a submissão das amostras à hidrólise com ácido sulfúrico tem-se a substituição dos grupos hidroxila por grupos sulfato, fazendo com que os cristais de celulose apresentem mais etapas de degradação. Além disso, esse efeito minimiza a energia de ativação para a decomposição das cadeia de celulose e, conseqüentemente, reduz, mesmo que ínfimo, a estabilidade térmica da mesma.

Quanto às conclusões obtidas através da análise de DRX pode-se dizer que obteve-se material semicristalino, no qual o índice de cristalinidade foi aumentado à medida que foram realizados os tratamentos, conforme esperado. Esse resultado confirma que, com as rotas empregadas, realmente foi possível realizar a quebra e dissolução de parte dos componentes amorfos presentes na fibra natural, principalmente na amostra submetida às etapas de mercerização + branqueamento + hidrólise ácida com  $H_2SO_4$  60% m/m.

Dentre os métodos de pré-tratamento, ficou visível uma superioridade na etapa de branqueamento, já que, a partir das técnicas de caracterização empregadas, não foi observado uma alteração apreciável na amostra mercerizada, quando comparada com a *in natura*. Isso se dá, pois a mercerização, por si só, nas condições utilizadas, não causou demasiadas alterações na fibra bruta, sendo uma etapa de pré-tratamento pouco eficiente no isolamento da celulose, dessa forma, seria necessário utilizar concentrações superiores de hidróxido de sódio na solução. No entanto, a partir da realização do tratamento de branqueamento fica claro uma alteração mais significativa em relação à amostra *in natura*, exibindo um maior efeito no

processo de extração de celulose como um todo, mesmo ainda sendo evidente, tanto pela avaliação do aspecto visual, quanto pelas análises realizadas, a existência de lignina residual.

Por fim, conclui-se, após as caracterizações realizadas, que as falhas da pinha possuem potencial em serem utilizadas como biomassa precursora na extração de celulose. Entretanto, sugere-se realizar novos testes variando o tempo de hidrólise e eventualmente concentrações das soluções utilizadas para otimização do método de extração de nanocristais de celulose a partir da biomassa utilizada nesse estudo. Além disso, com o intuito de descrever com maior precisão os componentes presentes e sua morfologia, a realização de técnicas de caracterização como: microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET), dentre outras que não puderam ser realizadas nesse estudo devido a pandemia do coronavírus (COVID-19) e o fechamento de laboratórios e universidades. No entanto, ainda assim, com os resultados obtidos de todas as técnicas de caracterização realizadas, após o processo de hidrólise ácida, ficou claro uma redução do conteúdo amorfo por meio da solubilização parcial da hemicelulose e lignina presentes na estrutura.

## REFERÊNCIAS

- ABE, K.; YANO, H. Comparison of the characteristics of cellulose microfibril aggregates of wood, rice straw and potato tuber. **Cellulose**, v. 26, n. 6, p. 1017-1023, jun. 2009.
- ABITBOL, T.; KLOSER, E.; GRAY, D. G. Estimation of the surface sulfur content of cellulose nanocrystals prepared by sulfuric acid hydrolysis. **Cellulose**, v. 20, n. 2, p. 785-794, 2013.
- ABITBOL, T. *et al.* Nanocellulose, a tiny fiber with huge applications. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 39, p. 76-88, jun. 2016.
- ALEMDAR, A.; SAIN, M. Biocomposites from wheat straw nanofibers: Morphology, thermal and mechanical properties. **Composites Science and Technology**, v. 68, n. 2, p. 557-565, fev. 2008a.
- ALEMDAR, A.; SAIN, M. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues – Wheat straw and soy hulls. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 6, p. 1664-1671, abr. 2008b.
- APREMAVI - **Sua Majestade: O Pinheiro Brasileiro**. Disponível em: <<https://apremavi.org.br/sua-majestade-o-pinheiro-brasileiro/>> Acessado em: 28 abr. 2020.
- ARANTES, T. M. **Nanocompósitos Biocompatíveis de Poliuretana Com Hidroxiapatita e Nanocelulose**. 2018. 162 f. Tese (Doutorado em Biotecnologia e Biodiversidade) – Universidade Federal de Goiás, Goiânia. Disponível em: <https://repositorio.bc.ufg.br/tede/handle/tede/8466>. Acesso em: 04 mar. 2020
- ARAUJO, L. F.; GUIOTOKU, M. Casca de pinhão: uma Alternativa para Obtenção de Carvão Vegetal. *In*: ENCONTRO DE QUÍMICA DA REGIÃO SUL, 18., 2010, Curitiba. **Anais...** Curitiba: Editora UFPR, 2010. p. 1.
- BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. Viçosa: Ed. UFV, 2007. 189 p.
- BARROS, L. P. R. C. **Obtenção de nanocelulose por hidrólise ácida e enzimática de fibras de algodão de resíduo de tecido tingido com corante índigo**. 2017. 126 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal. Disponível em: [https://repositorio.ufrn.br/jspui/bitstream/123456789/24141/1/LucianiPaolaRochaCruz\\_TESE.pdf](https://repositorio.ufrn.br/jspui/bitstream/123456789/24141/1/LucianiPaolaRochaCruz_TESE.pdf). Acesso em: 15 mar. 2020.
- BARROS, S. de S. **Síntese e caracterização de nanocelulose a partir da folha de abacaxi (*Ananás comosus* (L) Merrill cv. vitória)**. 2020. 69 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Faculdade de Tecnologia, Universidade Federal do Amazonas, Manaus. Disponível em:

[https://tede.ufam.edu.br/bitstream/tede/7761/5/Disserta%C3%A7%C3%A3o\\_SilmaBarros\\_PPG\\_CEM.pdf](https://tede.ufam.edu.br/bitstream/tede/7761/5/Disserta%C3%A7%C3%A3o_SilmaBarros_PPG_CEM.pdf). Acesso em: 05 mai. 2020

BRASIL. Lei nº 11.428, de 22 de dezembro de 2006. Dispõe sobre a utilização e proteção da vegetação nativa do Bioma Mata Atlântica, e dá outras providências. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**: seção 1, Brasília, DF, n. 246, p. 1-4, dez. 2006.

**BRUKER - D2 PHASER - The world's best benchtop XRD system.** Disponível em: <<https://www.bruker.com/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/x-ray-diffraction/d2-phaser.html>> Acesso em: 01 out. 2020.

BUFALINO, L. **Filme de nanocelulose a partir de resíduos de madeireiros da Amazônia.** 2014. 106 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia da Madeira) – Universidade Federal de Lavras, Lavras. Disponível em: [http://repositorio.ufla.br/jspui/bitstream/1/2405/1/TESE\\_Filmes%20de%20nanocelulose%20a%20partir%20de%20res%C3%ADDUOS%20madeireiros%20da%20Amaz%C3%B4nia.pdf](http://repositorio.ufla.br/jspui/bitstream/1/2405/1/TESE_Filmes%20de%20nanocelulose%20a%20partir%20de%20res%C3%ADDUOS%20madeireiros%20da%20Amaz%C3%B4nia.pdf). Acesso em: 25 mar. 2020.

CÉSAR, N. R. **Nanocompósito de acetato de celulose reforçado com whiskers extraídos da macrófita *Typha domingensis*.** 2013. 174 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba. Disponível em: [https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/1176/CESAR\\_Natalia\\_2013.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/1176/CESAR_Natalia_2013.pdf?sequence=1&isAllowed=y). Acesso em: 05 mar. 2020.

COLOMBO, S. - **Com propriedades exclusivas, nanocelulose revoluciona materiais.** Disponível em: <<https://jornal.usp.br/ciencias/ciencias-exatas-e-da-terra/com-propriedades-exclusivas-nanocelulose-revoluciona-materiais/#:~:text=Com%20propriedades%20exclusivas%2C%20nanocelulose%20revolucionaria%20materiais,-Expectativa%20no%20setor&text=Os%20poderes%20da%20nanocelulose%20s%C3%A3o,biodegradabilidade%2C%20biocompatibilidade%2C%20entre%20outras>> Acessado em: 10 abr. 2020.

COMUNITÁRIA RÁDIO - **Colheita de pinhão.** Disponível em: <<http://www2.comunitaria.com.br/colheita-de-pinhao-so-pode-ser-realizada-apos-dia-15-de-abril/>> Acessado em: 22 mar. 2020.

CORDEIRO, M. de A. **Estudo da hidrólise enzimática do caroço de açaí (*Euterpe oleraceae* Mart) para a produção de etanol.** 2016. 113 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Pará, Belém. Disponível em: [http://ppgeq.proesp.ufpa.br/ARQUIVOS/dissertacoes/2016/M%C3%A1rcio%20de%20Andrade%20Cordeiro/M%C3%A1rcio\\_Disserta%C3%A7%C3%A3o\\_Defesa.pdf](http://ppgeq.proesp.ufpa.br/ARQUIVOS/dissertacoes/2016/M%C3%A1rcio%20de%20Andrade%20Cordeiro/M%C3%A1rcio_Disserta%C3%A7%C3%A3o_Defesa.pdf). Acesso em: 05 fev. 2020

DAMÁSIO, R. A. P. *et al.* Interação de nanocristais de celulose com o adesivo ureia-formaldeído em juntas coladas de *Eucalyptus* sp. **Sci. For.**, v. 45, n. 113, p. 169-176, mar. 2017

DAMASIO, R. A. P. **Caracterização e aplicações de celuloses nanofibrilada (CNF) e nanocristalina (CNC)**. 2015. 90 f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. Disponível em: <https://www.locus.ufv.br/bitstream/123456789/6239/1/texto%20completo.pdf>. Acesso em: 20 fev. 2020.

DANNER, M. A.; ZANETTE, F.; RIBEIRO, J. Z. O cultivo da araucária para produção de pinhões como ferramenta para a conservação. **Pesq. flor. bras.**, Colombo, v. 32, n. 72, p. 441-451, out./nov. 2012.

LIMA, V. H. de. **Obtenção de nanocelulose via hidrólise ácida a partir do resíduo de bagaço de malte da produção de cerveja**. 2016. 102 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba. Disponível em: [https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/8799/LIMA\\_Vitor\\_2016.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/8799/LIMA_Vitor_2016.pdf?sequence=1&isAllowed=y). Acesso em: 10 abr. 2020.

REZENDE, S. C. de. **Valorização da casca do pinhão, um subproduto da semente de *Araucaria angustifolia*, para produção de materiais poliméricos**. 2016. 92 f. Dissertação (Mestrado em Qualidade e Segurança Alimentar) – Instituto Politécnico de Bragança, Escola Superior Agrária, Bragança. Disponível em: [https://bibliotecadigital.ipb.pt/bitstream/10198/14063/1/Final\\_Tese\\_Ste.pdf](https://bibliotecadigital.ipb.pt/bitstream/10198/14063/1/Final_Tese_Ste.pdf). Acesso em: 13 jun. 2020.

ROSSI, E. de. Pré-tratamentos na produção de etanol de segunda geração. **Revista Monografias Ambientais – REMOA**, v. 13, n. 4, p. 3516-3522, set-dez. 2014.

EMBRAPA – **Cientistas usam nanocelulose de pinus e de eucalipto como espessante para fabricação de álcool em gel**. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/51565414/cientistas-usam-nanocelulose-de-pinus-e-de-eucalipto-como-espessante-para-fabricacao-de-alcool-em-gel?link=agencia>> Acessado em: 02 abr. 2020.

EMBRAPA - **Multimídia: Banco de Imagens**. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/florestas/busca-de-imagens/-/midia/3537001/araucaria-angustifolia>> Acessado em: 08 mar. 2020.

FAVARO, J. S. M. **Estudos da polpação kraft, branqueamento e refino de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla***. 2015. 178 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá. Disponível em: <http://www.athena.biblioteca.unesp.br/exlibris/bd/cathedra/11-12-2015/000855548.pdf>. Acesso em: 18 mar. 2020.

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**, v. 42, p. 480–488, fev. 2013.

FORNARI JUNIOR, C. C. M. **Fibras vegetais para compósitos poliméricos**. Ilhéus: Editora da UESC, 2017. 198 p.

FRANCO, T. S. *et al.* Influência de tratamentos químicos no perfil de carboidratos de bainhas externas de pupunha (*Bactris gasipaes*) visando produção de nanocelulose. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS, 25., 2016, Gramado. **Anais...** Gramado: Editora FAURGS, 2016. p. 1-6.

FISCHER, M. R. *et al.* Biossíntese e caracterização de nanocelulose bacteriana para engenharia de tecidos. **Revista Materia**, v. 22, p. 1-17, jan. 2017.

GARCÍA, A. *et al.* Industrial and crop wastes: A new source for nanocellulose biorefinery. **Industrial Crops and Products**, v. 93, p. 26-38, abr. 2016.

GILLIS, P. P. The elastic constants of cellulose. **Cellulose Chemistry Technology**, v.4, p. 123–135, mar. 1970.

GONZALES, D. **Obtenção de Celulose Whisker a partir de Resíduo Têxtil**. 2013. 19 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Bacharelado em Química, Universidade Federal do ABC. Disponível em: <https://dokumen.tips/documents/obtencao-de-celulose-whiskers-a-partir-de-residuo-textil.html>. Acesso em: 24 jul. 2020.

GOPAKUMAR, D. A. *et al.* Nanocellulose Based Aerogels for Varying Engineering Applications. **Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials**, v. 2, p. 155-165, 2020.

GUERRA, M. P. *et al.* Exploração, manejo e conservação da araucária (*Araucaria Angustifolia*). In: SIMÕES, L. L.; LINO, C. F. (orgs.). **Sustentável mata atlântica: a exploração de seus recursos florestais**. São Paulo: Editora Senac, 2002. p. 85-100.

GURGEL, L. V. A. **Mercerização e modificação química de celulose e bagaço de cana-de-açúcar com anidrido succínico e trietilenotetramina: Preparação de novos materiais quelantes para a adsorção de Pb (II), Cd(II), Cr (IV) e Cu (II)**. 2007. 203 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2007. Disponível em: <https://www.repositorio.ufop.br/handle/123456789/2231>. Acesso em: 06 jul. 2020

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA, 2019. **Quantidade produzida e valor da produção na extração vegetal, por tipo de produto extrativo**. Disponível em: <https://sidra.ibge.gov.br/tabela/289#resultado>. Acesso em: 20 set. 2020

JACINTO, R. C. *et al.* Utilização de resíduos da cadeia produtiva do pinhão para a produção de pellets para geração de energia. **Floresta**, v. 47, n. 3, p. 353-363, set. 2017.

KARGARZADEH, H. *et al.* Advances in cellulose nanomaterials. **Cellulose**, v. 27, n. 15, p. 2151-2189, out. 2020.

KLEMM, D. *et al.* Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials. **Angewandte Chemie**, v. 50, n. 24, p. 5438-5466, jun. 2011.

KLEMM, D.; SCHMAUDER, H.; HEINZE, T. Cellulose. **Biopolymers**, v. 6, p. 275-319, 2002.



- LENGOWSKI, E. C. **Caracterização e predição da cristalinidade de celulose através de espectroscopia no infravermelho e análise multivariada**. 2012. 108 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba. Disponível em: <https://acervodigital.ufpr.br/bitstream/handle/1884/34600/R%20-%20D%20-%20ELAINE%20CRISTINA%20LENGOWSKI.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 30 jun. 2020.
- LIMA, S. X. **Extração da celulose da casca da banana prata (*M. spp*) por um método verde e avaliação da influência de água na estrutura molecular da celulose**. 2018. 72 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Amazonas, Manaus. Disponível em: <https://tede.ufam.edu.br/handle/tede/6884>. Acesso em: 02 fev. 2020.
- LIN, N.; DUFRESNE, A. Nanocellulose in biomedicine: Current status and future prospect. **European Polymer Journal**, v. 59, p. 302-325, out. 2014.
- LU, Q. *et al.* An investigation on the characteristics of cellulose nanocrystals from *Pennisetum sínese*. **Biomass and Bionergy**, vol. 70, p. 267-272, nov. 2014.
- LU, P.; H, Y. Preparation and properties of cellulose nanocrystals: Rods, spheres, and network. **Carbohydrate Polymers**, vol. 82, n. 2, p. 329-336, set. 2010.
- MACHADO, B. A. S. *et al.* Obtenção de nanocelulose da fibra de coco verde e incorporação em filmes biodegradáveis de amido plastificados com glicerol. **Quim. Nova**, vol. 37, n. 8, p. 1275-1282, 2014.
- MAGALHÃES, W. L. E. *et al.* Produção de nanofibrilas de celulose por desfibrilação mecânica em moinho coloidal. **Comunicado técnico**, Colombo, n. 404, p. 1-5, 2017.
- MAGALHÃES, W. L. E.; CLARO, F. C. Produção de filmes de celulose nanofibrilada. **Comunicado técnico**, Colombo, n. 413, p. 1-8, 2018.
- MAINALI, D.; REIN, A. **The Agilent Cary 630 FTIR Spectrometer Quickly Identifies and Qualifies Pharmaceuticals**. 1. ed. Santa Clara: Agilent Technology, 2015.
- MANTOVANI, A.; MORELLATO, P. C.; REIS, M. S. dos. Fenologia reprodutiva e produção de sementes em *Araucaria angustifolia* (Bert.) O. Kuntze. **Revista Brasil. Bot.**, v. 27, n. 4, p. 787-796, out-dez. 2004.
- MANZATO, L. *et al.* New approach for extraction of cellulose from tucumã's endocarp and its structural characterization. **Journal of Molecular Structure**, v. 1143, p. 229-234, set. 2017.
- MARTINELLI, G.; MORAES, M. A. **Livro Vermelho da Flora do Brasil**. Rio de Janeiro: Instituto de Pesquisas Jardim Botânico, 2013. 1100 p.

MARTINS, M. P. **Desenvolvimento e caracterização de filme de fécula de mandioca (*Manihot esculenta*) reforçado com nanocelulose extraída de resíduo de pupunha (*Bactris gasipaes Kunth*)**. 2017. 106 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Setor de Tecnológica, Universidade Federal do Paraná, Curitiba. Disponível em: <https://acervodigital.ufpr.br/bitstream/handle/1884/52220/R%20-%20D%20-%20MARIANA%20PEREIRA%20MARTINS.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 20 abr. 2020.

Ministério do Meio Ambiente (MMA). 2005. *Proteção e recuperação da Floresta com Araucárias. Propostas de criação de novas Unidades de Conservação Federais no Paraná e em Santa Catarina*. Brasília: Ministério do Meio Ambiente, Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis e Grupo de Trabalho Araucarias Sul, 8 p.

MONDRAGON, G. *et al.* A common strategy to extracting cellulose nanoentities from different plants. **Industrial Crops and Products**, v. 55, p. 140-148, abr. 2014.

MONTAGNA, T. *et al.* A Importância das Unidades de Conservação na Manutenção da Diversidade Genética de Araucária (*Araucaria angustifolia*) no Estado de Santa Catarina. **Biodiversidade Brasileira**, v. 2, n. 2, p. 17-24, 2012.

MONTAGNA, T. *et al.* Guidelines for seed collection of *Araucaria angustifolia* (Bertol.) Kuntze: A genetic, demographic and geographic approach. **Forest Ecology and Management**, v. 438, p. 10-17, abril 2019.

MOON, R. J. *et al.* Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 7, p. 3941-3994, 2011.

MORAIS, J. P. S. *et al.* Extraction and characterization of nanocellulose structures from raw cotton linter. **Carbohydrate Polymers**, v. 91, n. 1, p. 229-235, jan. 2013.

MORÁN, J. I. *et al.* Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. **Cellulose**. v.15, p. 149-159. ago. 2008

OKAHISA, Y. *et al.* Optically transparent wood–cellulose nanocomposite as a base substrate for flexible organic light-emitting diode displays. **Composites Science and Technology**, v. 69, n. 11-12, p. 1958-1961, set. 2009.

OLIVEIRA, J. C. *et al.* Avaliação térmica e espectroscópica da celulose, hemicelulose e lignina extraídas da fibra de licuri (*Syagrus Coronata*). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 21., 2014, Cuiabá. **Anais...** Cuiabá: Editora UNESP, 2014, p. 2294-2301.

PÄÄKKÖ, M. *et al.* Enzymatic Hydrolysis Combined with Mechanical Shearing and High-Pressure Homogenization for Nanoscale Cellulose Fibrils and Strong Gels. **Biomacromolecules**, v. 8, p. 1934-1941, 2007.

PASQUINI, D. *et al.* Extraction of cellulose whiskers from cassava bagasse and their applications as reinforcing agent in natural rubber. **Industrial Crops and Products**, v. 32, n. 3, p. 486-490, nov. 2010.

PEREIRA, A. L. S. **Extração de nanocelulose de fibras vegetais**. 2010. 46 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza. Disponível em: [http://www.eq.ufc.br/TFC/TFC\\_2010\\_Pereira.pdf](http://www.eq.ufc.br/TFC/TFC_2010_Pereira.pdf). Acesso em: 20 abr. 2020

PODSIADLO, P. *et al.* Molecularly Engineered Nanocomposites: Layer-by-Layer Assembly of Cellulose Nanocrystals. **Biomacromolecules**, v. 6, p. 2914-2918, 2005.

REVISTA OPINIÕES – **Nanocelulose**. Disponível em: <https://florestal.revistaopinioes.com.br/revista/detalhes/15-nanocelulose/> Acessado em: 29 out. 2020.

ROMAN, M., WINTER, W. T. Effect of sulfate groups from sulfuric acid hydrolysis on the thermal degradation behavior of bacterial cellulose. **Biomacromolecules** v. 5, p. 1671–1677, out. 2004.

ROSA, M. F. *et al.* Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, n. 1, p. 83-92, maio 2010.

ROSA, S. M. L. *et al.* Chlorine-free extraction of cellulose from rice husk and whisker isolation. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 2, p. 1131-1138, jan. 2012.

SAKURADA, I.; NUKUSHINA, Y.; ITO, T. Experimental determination of the elastic modulus of crystalline regions in oriented polymers. **Journal of Polymer Science**, v. 57, p. 651–660, jun. 1962.

SAMPAIO, D. A. **Composição química estrutural do tegumento da semente de *Araucaria angustifolia* (Bert.) O. Ktze. com ênfase na lignificação**. 2014. 29 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Engenharia Florestal, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica. Disponível em: <http://rima.im.ufrj.br:8080/jspui/bitstream/1235813/2836/1/MONOGRAFIA%20DANIELLE%20SAMPAIO.pdf>. Acesso em: 22 jan. 2020.

SAMPAIO, D. A.; SCHUELER, M. V.; MORBECK, F. L. Estudo das ligninas das camadas do tegumento da semente de *Araucaria angustifolia* (Bert.) O. Ktze. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DA MADEIRA, 3., 2017, Florianópolis. **Anais...** Florianópolis: Editora UDESC, 2017, p. 1-10.

SEBEN, L. L. **Estudo exploratório da extração de celulose a partir de resíduos vegetais do processo produtivo de conserva de palmito (*Archontophoenix alexandrae*)**. 2011. 129 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. Disponível: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/35616>. Acesso em: 10 mai. 2020.

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

SEHAQUI, H *et al.* Wood cellulose biocomposites with fibrous structures at micro- and nanoscale. **Composites Science and Technology**, v. 7, n. 71, p. 382–387, mai. 2011.

SHIMADZU - **TGA 50 Series**. Disponível em:

<<https://www.shimadzu.com/an/products/thermal-analysis/thermal-analyzer/tga-50-series/index.html>> Acessado em: 16 set. 2020

SILVA, R. R. *et al.* Microbial nanocellulose adherent to human skin used in electrochemical sensors to detect metal ions and biomarkers in sweat. **Talanta**, v. 218, p. 121153, mai. 2020.

SILVA, C. V. da. *et al.* Utilizações alternativas para a “falha”, componente da pinha (*Araucaria angustifolia*), e seu potencial para a agricultura de base agroecológica. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE AGROECOLOGIA, 7., 2011, Fortaleza. **Anais...** Fortaleza: ABA-Agroecologia, 2011, p. 1-5.

SILVA, D. J.; D’ALMEIDA, M. L. O. Nanocristais de celulose cellulose whiskers. **O PAPEL**, v. 70, n. 07, p. 34-52, jul. 2009.

SOLAB - **SL-32 - Moinho de Facas tipo Willey (Macro)**. Disponível em:

<<https://www.solabcientifica.com.br/equipamentos/moinhos-facas/sl-32-moinho-de-facas-tipo-willey-macro>> Acessado em: 22 out. 2020.

SONESSO, M. F. C. **Obtenção e caracterização de nanocristais de celulose a partir de algodão cru e polpa kraft**. 2011. 111 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/95543>. Acesso em: 14 ago. 2020

SORNAS, J. J. **Influência do beneficiamento químico do algodão na obtenção e caracterização de nanocristais de celulose**. 2018. 61 f. TCC (Graduação em Engenharia Têxtil) – Universidade Federal de Santa Catarina, Blumenau. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/191441>. Acesso em: 22 fev. 2020.

SOUZA, N. F. *et al.* Obtenção de nanocelulose extraída de resíduos lignocelulósicos da prensagem da prensagem do mesocarpo do dendê. *In*: WORKSHOP DE NANOTECNOLOGIA APLICADA AO AGRONEGÓCIO, 7., 2013, São Carlos. **Anais...** São Carlos: Embrapa Instrumentações, 2013, p. 286-288.

SOUZA, N. F. **Processos de obtenção de nanocelulose a partir das fibras da prensagem do mesocarpo do dendê**. 2014. 104 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/10789>. Acesso em: 08 mar. 2020.

TASHIRO, K.; KOBAYASHI, M. Theoretical evaluation of 3-dimensional elastic constants of native and regenerated celluloses: role of hydrogen bonds. **Polymer**, v. 32, p. 1516–1530, set. 1991.

TEIXEIRA, E. M. *et al.* Cassava bagasse cellulose nanofibrils reinforced thermoplastic cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 78, p. 422–431, mai. 2009.

TRAVALINI, A. P. *et al.* Nanocelulose de Elevada Cristalinidade Extraída da Fibra do Bagaço de Mandioca. **O PAPEL**, v. 77, n. 1, p. 73-80, jan. 2016.

VASQUES, J. C. **Nanocompósito de poli(óxido de etileno) reforçado com nanocristais de celulose extraídos da fibra de tucum**. 2018. 128 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/10337?show=full>. Acesso em: 08 set. 2020.

WANG, N.; DING, E.; CHENG, R. Thermal degradation behaviors of spherical cellulose nanocrystals with sulfate groups. **Polymer**, v. 48, p. 3486-3493, abr. 2007.

WICAKSONO, R. *et al.* Cellulose Nanofibers from Cassava Bagasse: Characterization and Application on Tapioca-Film. **Bioplastic**, v. 3, n. 13, p. 2224- 3224, jan. 2013.

YANG, H. *et al.* Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, p. 1781-1788, jan. 2007.

ZANETTE, F. *et al.* Particularidades e biologia reprodutiva de *Araucaria angustifolia*. In: WENDLING, I; ZANETTE, F. **Araucária**: Particularidades, propagação e manejo de plantios. Brasília: Embrapa, 2017. p. 15-39.