

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

JULIA FAUST HAOACH

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE POR
HIDRÓLISE ÁCIDA A PARTIR DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**FRANCISCO BELTRÃO
2019**

JULIA FAUST HAOACH

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE POR
HIDRÓLISE ÁCIDA A PARTIR DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2, do Curso de Engenharia Química do Departamento Acadêmico de Engenharia Química - DAENQ - da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como requisito parcial para obtenção do título de Engenheiro Químico.

Orientadora: Prof^a Dr^a Thalita Grando Rauen

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Ana Paula Romio

**FRANCISCO BELTRÃO
2019**

FOLHA DE APROVAÇÃO

JULIA FAUST HAOACH

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE POR HIDRÓLISE ÁCIDA A PARTIR DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

Trabalho de Conclusão de Curso
Obtenção do título de Engenheiro Químico
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Câmpus Francisco Beltrão
Engenharia Química

Data de aprovação: 03 de julho de 2019

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Thalita Grando Rauen

Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Francisco Beltrão

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Ana Paula Romio

Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Francisco Beltrão

Membro da Banca Prof^a. Dr^a. Tânia Maria Cassol

Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Francisco Beltrão

A folha de aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso.

AGRADECIMENTOS

A Prof^a. Dr^a. Thalita Grando Rauen, pelo apoio e orientação para a realização deste trabalho.

As professoras Prof^a. Dr^a. Ana Paula Romio e Prof^a. Dr^a. Tania Maria Cassol pela atenção e por contribuírem com melhorias para o meu trabalho.

Ao Prof. Dr. Claudio Roberto Novello pela ajuda e pela disponibilização de equipamentos necessários para os meus experimentos.

Ao Prof. Dr. Fabrício Luis Faita, pela disponibilidade e paciência para a realização das análises.

A minha família e amigos, que sempre estiveram do meu lado em todas as situações, me apoiando e me ajudando sempre a crescer.

A todos que direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

O presente trabalho visou à obtenção e caracterização de nanocristais de celulose a partir do bagaço de cana-de-açúcar. Inicialmente, realizou-se pré-tratamentos químicos do bagaço com hidróxido de sódio, peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio para remoção de lignina, hemicelulose e outras impurezas. Posteriormente, as fibras foram submetidas a hidrólise ácida com ácido sulfúrico 60% (m/m) por 75 minutos em três condições de temperatura (25 °C, 40 °C e 55°C) para a obtenção dos cristais de celulose. A hidrólise também foi realizada em uma amostra de celulose microcristalina (MCC) para efeitos comparativos. O material resultante de cada procedimento foi centrifugado e dialisado em água para remoção do excesso do ácido, sendo posteriormente liofilizados para obtenção do material na forma de pó. As fibras in natura, tratadas e hidrolisadas foram caracterizadas pelas técnicas de termogravimetria (TGA), difração de raios-X (DR-X) e microscopia óptica, a fim de verificar o efeito dos pré-tratamentos químicos e das condições de hidrólise ácida aplicadas. O aumento da temperatura de hidrólise proporcionou um escurecimento dos cristais obtidos, causado por reações de degradação da celulose, reduzindo seu índice de cristalinidade de 77,89% para a hidrólise a 25°C para 74,23% a 55°C. Uma maior sulfonação dos cristais foi obtida em temperaturas maiores de hidrólise, entretanto estas reduziram sua estabilidade térmica, com temperatura inicial de degradação de 204°C para a hidrólise a 25°C e 115 °C para a hidrólise a 55 °C. As condições de hidrólise aplicadas mostraram-se eficientes para a obtenção de cristais de celulose neste trabalho, porém a alta aglomeração das fibras dificultou a determinação de suas dimensões. Para se obter um maior rendimento em nanocristais, algumas remediações poderiam ser aplicadas em futuras tentativas, como a realização de diferentes pré-tratamentos químicos antes da hidrólise para aumentar a remoção de constituintes amorfos das fibras, que não se mostrou muito expressiva entre um tratamento e outro. Associar tratamentos mecânicos com a hidrólise também se tornaria interessante para aumentar a separação das fibras aglomeradas e facilitar o ataque do ácido, bem como um maior tempo de hidrólise.

Palavras-chave: Nanocristais, Celulose, Hidrólise ácida, Fibras, Cana-de-açúcar.

ABSTRACT

The present work aimed at the obtaining and characterization of cellulose nanocrystals from sugarcane bagasse. Initially, chemical pre-treatments of the bagasse were carried out with sodium hydroxide, hydrogen peroxide and sodium hypochlorite to remove lignin, hemicellulose and other impurities. Later, the fibers were subjected to acid hydrolysis with 60% (m/m) sulfuric acid for 75 minutes in three temperature conditions (25 °C, 40 °C and 55°C) to obtain the cellulose crystals. The hydrolysis was also performed on a microcrystalline cellulose (MCC) for comparison purposes. The resulting material from each procedure was centrifuged and dialyzed in water to remove acid excess and subsequently lyophilized to obtain the material in powder form. Untreated, treated and hydrolyzed fibers were characterized by the techniques of thermogravimetry (TGA-DTG), X-ray diffraction (DR-X) and optical microscopy, in order to verify the effect of chemical pre-treatments and hydrolysis conditions applied. The increase of hydrolysis temperature provided darker crystals, caused by cellulose degradation reactions, reducing its crystallinity index of 77.89% for hydrolysis at 25°C to 74.23% at 55°C. A higher sulphonation of the crystals was obtained at higher hydrolysis temperatures, however, reducing their thermal stability, with initial degradation temperature of 204°C for hydrolysis at 25°C and 115°C for hydrolysis at 55°C. The hydrolysis conditions applied were efficient for obtaining cellulose crystals in this work, but a high agglomeration of the fibers made it difficult to determine their dimensions. In order to obtain higher nanocrystals yields, some remediations could be applied in future attempts, such as performing different chemical pre-treatments prior to hydrolysis to increase the removal of amorphous constituents from the fibers, which was not very significant between treatments. Associating mechanical treatments with hydrolysis would also become interesting to increase the separation of agglomerated fibers and facilitate acid attack, as well as a longer hydrolysis time.

Keywords: Nanocrystals, Cellulose, Acid hydrolysis, Fibers, Sugarcane.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	7
2 OBJETIVOS	9
2.1 OBJETIVO GERAL	9
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	9
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	10
3.1 FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS.....	10
3.1.1 Bagaço de Cana-de-Açúcar	11
3.2 BIOPOLÍMEROS	12
3.3 NANOCELULOSE	13
3.3.1 Métodos de Obtenção	15
3.3.2 Celulose Microcristalina (MCC)	17
4 METODOLOGIA	18
4.1 OBTENÇÃO E PREPARAÇÃO DAS FIBRAS	18
4.2 PRÉ-TRATAMENTO QUÍMICO DAS FIBRAS	18
4.3 OBTENÇÃO DE NANOCELULOSE	19
4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS E DOS CRISTAIS DE CELULOSE	20
4.4.1 Análise Termogravimétrica (TGA)	20
4.4.2 Difração de Raios – X (DR-X)	20
4.4.3 Microscopia Óptica	21
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	22
5.1 PRÉ-TRATAMENTO QUÍMICO DAS FIBRAS	22
5.2 OBTENÇÃO DE NANOCELULOSE	23
5.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS – X (DR-X).....	24
5.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	27
5.5 MICROSCOPIA ÓPTICA	31
6 CONCLUSÕES	35
REFERÊNCIAS	36

1 INTRODUÇÃO

A partir do surgimento do conceito de nanotecnologia em 1959, onde o físico norte-americano Richard Philips Feynman sugeriu que materiais pudessem ser criados em escala atômica, muitos estudos se direcionaram a esta área. As propriedades funcionais obtidas em nanopartículas são únicas e geralmente não encontradas em partículas maiores. Com isso, nanotecnologias nas áreas de eletrônica, informática, fármacos, agroquímica, entre outras, vem sendo obtidas, podendo contribuir para avanços em diversos setores, como na indústria química, têxtil e automobilística (TOLEDO; SOARES, 2016).

Materiais biodegradáveis e de fontes renováveis estão sendo cada vez mais buscados pela comunidade científica e industrial, devido à preocupação gerada pela possível escassez de recursos naturais e pelos impactos ambientais gerados pelos materiais sintéticos produzidos (SILVA, 2016). Neste cenário, as fibras naturais tornam-se uma alternativa interessante que pode ser utilizada para a obtenção de materiais na escala nanométrica, principalmente as fibras lignocelulósicas (DE LIMA, 2016).

O Brasil, por ser um país com uma grande produção agrícola e de clima favorável, possui inúmeras fontes de fibras vegetais, tais como fibras de cana-de-açúcar, arroz, abacaxi, algodão, palha de milho, entre outras. Estas fibras lignocelulósicas são compostas basicamente de celulose, hemicelulose e lignina, sendo a celulose a parte semicristalina e o restante a parte amorfa (VIEIRA, 2015).

São produzidas por ano no mundo, cerca de 180 bilhões de toneladas de celulose, sendo este o biopolímero em maior abundância na terra. Em vista disso, a produção de nanocelulose vem despertando grande interesse, principalmente por suas características como baixa densidade, grande área superficial específica, diversos grupos hidroxilas que possibilitam realizar ligações químicas com matrizes poliméricas, alta cristalinidade e um menor custo de produção em relação a alguns outros tipos de nanofibras (CRUZ, 2017).

Com um amplo campo de aplicação, a nanocelulose pode ser utilizada em reforço de materiais plásticos e de cimento, em sensores da indústria petrolífera e de gás, em curativos especiais, tintas, cosméticos, entre outros. O Brasil mesmo não sendo um produtor, está adquirindo participação em empresas internacionais que

são produtoras de nanocristais, como a API dos Estados Unidos e a CelluForce da França (Revista Pesquisa FAPESP, 2017).

Avanços na nanomedicina também estão surgindo nesta área, pois a partir de testes em nanocristais de celulose, descobriu-se que estes são atóxicos em inúmeros tipos de células. Por conta disso, eles são considerados bons carreadores de fármacos, já se mostrando eficientes ao se ligarem a antibióticos e a agentes anticâncer, apresentando uma liberação controlada e eficiente dos medicamentos (TAIPINA, 2012).

A adição de nanocelulose em compósitos está sendo bastante pesquisada devido à obtenção de materiais mais leves e resistentes. A utilização em reforços dá-se principalmente em matrizes poliméricas de polietileno, polipropileno e cloreto de polivinila. Outra aplicabilidade é a formação de filmes biodegradáveis para embalagens de alimentos, onde já se comprovou o aumento de tempo de prateleira de algumas frutas (DOS SANTOS, 2016).

Existem vários métodos para a obtenção dos nanocristais, porém o mais conhecido e utilizado é a hidrólise ácida. Nesse processo, a parte amorfa da celulose é quebrada na presença de um ácido, liberando os nanocristais, também conhecidos como *whiskers*. A nanocelulose obtida irá depender de parâmetros como tempo, temperatura e concentração do ácido, bem como da morfologia e das propriedades da fonte de celulose original (SILVÉRIO *et al.*, 2013). Em vista disso, desenvolver o método mais adequado para a sua produção é a principal dificuldade encontrada.

Os resíduos industriais e agrícolas, que estão amplamente disponíveis, são uma ótima fonte sustentável e renovável de celulose. O Brasil, por exemplo, é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar, e como a maioria da cana é processada para a obtenção de produtos como o açúcar e o álcool, quantidades elevadas de resíduos são geradas nas usinas, sendo o bagaço o maior coproduto produzido. Este resíduo normalmente destina-se para a cogeração de energia, porém uma boa parte deste material não é aproveitado de maneira adequada (SIMPLICIO, 2017).

Sob tais motivações, o presente trabalho visa investigar a utilização de bagaço de cana de açúcar para a obtenção de nanocristais de celulose, bem como caracterizar os materiais obtidos quanto as suas propriedades físicas, térmicas e morfológicas.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Produzir nanocristais de celulose a partir do bagaço de cana-de-açúcar através da hidrólise ácida utilizando ácido sulfúrico.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Avaliar o efeito dos pré-tratamentos do bagaço de cana-de-açúcar com peróxido de hidrogênio, hidróxido de sódio e hipoclorito de sódio para a remoção de componentes indesejados;
- Verificar a eficiência da hidrólise ácida do bagaço com ácido sulfúrico para a obtenção de nanocelulose;
- Analisar a influência da temperatura no processo de hidrólise ácida;
- Caracterizar os materiais obtidos através das técnicas de Microscopia Óptica, Difração de Raios-x (DR-X) e Análise Termogravimétrica (TGA).

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS

As fibras naturais são as fibras encontradas na natureza, sendo estas divididas em fibras de origem animal, vegetal ou mineral. As fibras vegetais, por serem um recurso renovável e amplamente disponível ganham destaque, sendo também designadas como fibras lignocelulósicas. As propriedades químicas, físicas e mecânicas irão depender de cada tipo de fibra (MARINELLI *et al.*, 2008).

Devido à alta disponibilidade deste tipo de fibra e a necessidade de um material renovável para a produção de polímeros, oportunidades surgem no âmbito de agregar valor aos produtos da agroindústria e ao mesmo tempo atuar na fixação de carbono na natureza (SILVA *et al.*, 2009). A Tabela 1 mostra a composição de algumas das principais fontes de fibras lignocelulósicas produzidas no Brasil.

Tabela 1 – Composição química das fibras celulósicas

Fibra	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)	Cinzas (%)
Bagaço de cana	32-48	27-32	19-24	1,5-5
Coco verde	32-43	0,15-0,25	40-45	-
Banana	63-64	10	5	-
Curaua	73	20	1,5	1
Sisal	47-62	21-24	7-9	-
Juta	41-48	18-22	21-24	0,8

Fonte: BENINI (2011).

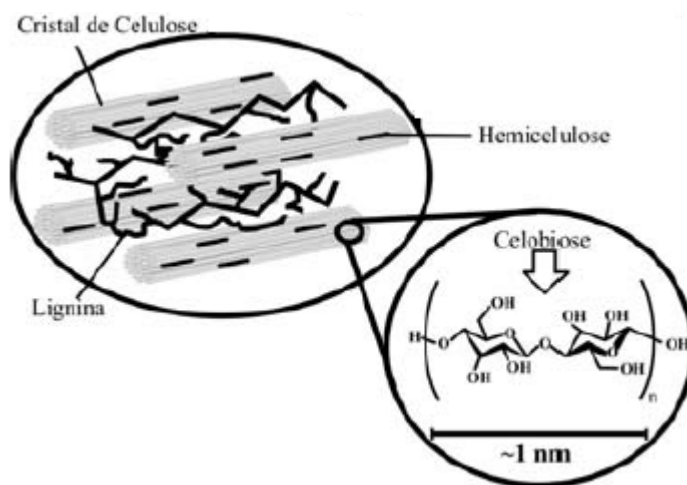
Os principais componentes das fibras lignocelulósicas são a celulose, a hemicelulose e a lignina. Também estão presentes alguns outros compostos orgânicos como pectina, resina, gorduras, entre outros. A celulose possui uma unidade de repetição que é formada por duas moléculas de glicose esterificadas por ligações β -1,4-glicosídicas, denominada celobiose. Ligações de hidrogênio intra e intermolecular são formadas entre elas, proporcionando a celulose a formar cristais que são insolúveis em água e em quase todos os solventes orgânicos (VIEIRA, 2015).

A hemicelulose, também muito presente na biosfera, é um polissacarídeo com baixa massa molar, sendo dividida em pentosanas (xilose e arabinose) e hexanas (galactose, manose e glucose). É parcialmente solúvel em água e higroscópica

devido a presença de muitos grupos hidroxila e acetil em sua estrutura (BENINI, 2011).

A lignina possui uma estrutura complexa composta por grupos fenóis, formando uma cadeia de arranjo irregular e tridimensional. Ela é hidrofóbica e responsável pelo enrijecimento dentro das fibras, interagindo com a celulose e a hemicelulose por ligações covalentes (DE LIMA, 2016). A Figura 1 esquematiza o arranjo dos principais componentes de uma fibra.

Figura 1 – Arranjo dos principais componentes de uma fibra vegetal



Fonte: Adaptado de SILVA *et al.* (2009).

Cada fibra é formada por um lúmen no centro, responsável por transportar água e nutrientes, sendo este cercado por três paredes secundárias, uma parede primária e uma parede intermediária. A parede primária possui estrutura mais desorganizada do que a secundária, na qual se encontram microfibrilas de celulose cristalinas organizadas e que determinam as propriedades mecânicas da fibra. A parede intermediária é composta de pectina e faz a ligação entre as fibras (BENINI, 2011).

3.1.1 Bagaço de Cana-de-Açúcar

O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar e por conta disso, o bagaço resultante de sua moagem é atualmente o maior resíduo da agricultura do país. Como subproduto da indústria sucroalcooleira, é normalmente queimado para geração de energia elétrica, mas também utilizado para produção de ração animal,

papel, bioplásticos, entre outras possibilidades que vem despertando interesse para o aproveitamento desse material (SILVA, 2016).

No geral, cerca de 40 a 50% do bagaço é constituído de glicose polimérica de celulose, possuindo majoritariamente uma estrutura cristalina. Outros 25 a 35% são de hemicelulose e 18 a 24% de lignina. Existem também quantidades menores de minerais, ceras e cinzas (MANDAL; CHAKRABARTY, 2011).

Existem muitos materiais lignocelulósicos que podem ser utilizados para a produção de nanocelulose, porém usar o bagaço de cana como fonte torna-se uma importante vantagem econômica comercial. Enquanto outras fontes geralmente possuem alto custo de coleta e transporte, o bagaço já está presente nas usinas de açúcar, o que lhe proporciona outra vantagem econômica além daquela de ser um resíduo agrícola amplamente produzido e de baixo valor (SOFLA *et al.*, 2016).

Implantar processos de transformação de biomassa lignocelulósica que já existem com a produção de nanocelulose, não só reduziria a quantidade de resíduos gerados pelas indústrias, como traria um lucro adicional para as mesmas (GARCÍA *et al.*, 2016).

3.2 BIOPOLÍMEROS

Os polímeros ocupam um papel de extrema importância na sociedade atual, sendo sua produção estimada em aproximadamente 180 milhões de toneladas por ano. Estão presentes em diversos setores da economia, entre eles a medicina, agricultura, embalagens, eletrônicos, entre outros (BORSCHIVER; ALMEIDA; ROITMAN, 2008).

Entretanto, alguns fatores como os impactos ambientais causados pela produção dos polímeros, cuja matéria-prima principal é o petróleo, bem como a escassez e o aumento do preço do mesmo, estão levando a busca de novas fontes renováveis para a sua produção: os biopolímeros. Estes são produzidos a partir de matérias-primas como o milho, cana-de-açúcar, celulose, quitina, entre outros que são materiais biodegradáveis (BRITO *et al.*, 2011).

Além destes, existem os polímeros biodegradáveis sintéticos, produzidos por fermentação microbiana, como os polihidroxialcanoatos (PHA) e os quimicamente sintetizados a partir de monômeros de matéria orgânica, como o poliácido láctico

(PLA) e policaprolactona (PCL), sendo este último elaborado a partir de derivados de petróleo (DOS SANTOS, 2016).

Muitos estudos investigam a utilização de nanocelulose como um material de reforço para alguns tipos de polímeros. Entretanto, para uma fibra ser utilizada na sua produção, esta deve apresentar algumas características importantes como elevada resistência à tração e elevado módulo de elasticidade (módulo de Young), que representam a rigidez e força do material (SAVIGNON; GONCALVES, 2016).

A Tabela 2 compara alguns materiais normalmente utilizados como reforço em polímeros com os cristais de nanocelulose.

Tabela 2 – Materiais utilizados para reforço polimérico

Material	Densidade (g/cm ³)	Resistência a tração (GPa)	Módulo de Young (GPa)
Kevlar-49 ¹	1,44	3,6 – 4,1	131
Fibra de vidro	2,58	3,45	72,5
Fibra de carbono	1,78 - 2,15	1,5 – 4,8	230
Nanocelulose Cristalina	1,6	7,5 – 7,7	110 – 220

Fonte: Adaptado de SAVIGNON; GONCALVES (2016).

Nota: ¹ Nome comercial do composto Poli-parafenileno-tereftalamida

A utilização de fibras naturais se tornam vantajosas em relação as fibras sintéticas ou fibras como de vidro e carbono por possuírem baixo custo, baixa densidade, boas propriedades de resistência e biodegradabilidade. Entretanto, ainda existem desafios para a incorporação dos biopolímeros em compósitos com plásticos tradicionais como o polipropileno e polietileno, pois a princípio eles eram destinados apenas para as indústrias de embalagens, setores agrícolas e outras aplicações que não exigem uma resistência tão eficiente (MOHANTY; MISRA; DRZAL, 2002).

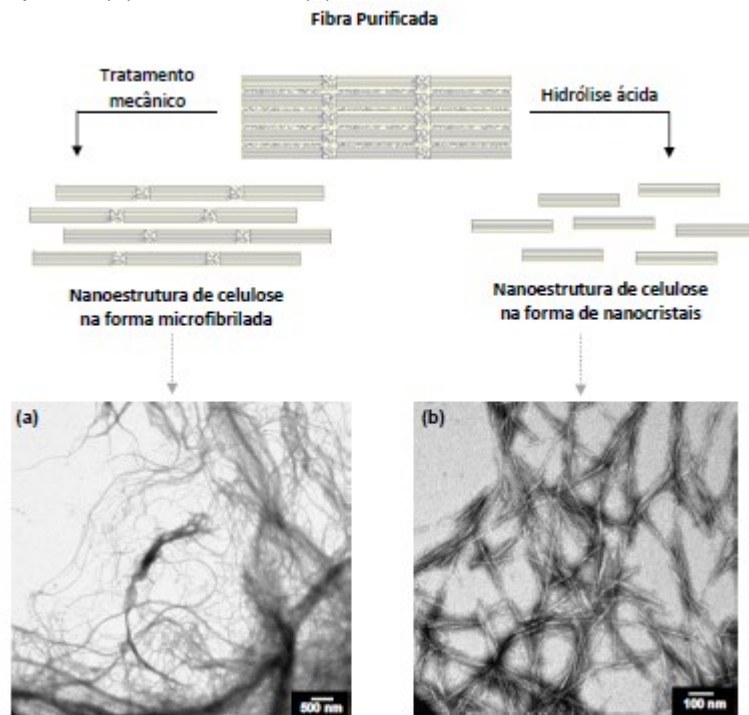
3.3 NANOCELULOSE

Em termos de dimensão, um nanômetro (nm) equivale a um bilionésimo de um metro, ou seja, um nanômetro é igual a 10^{-9} m. Nanocelulose nada mais é do que todo tipo de substrato celulósico encontrado na escala nanométrica. Existem dois principais tipos, sendo eles a nanocelulose cristalina (NCC) e a nanocelulose fibrilada (NCF). A NCC, também conhecida por nanocristais de celulose ou *whiskers*

de celulose, é constituída da região mais cristalina e ordenada das fibrilas de celulose e possuem dimensões menores que a NCF, normalmente com larguras entre 5 - 70 nm e comprimentos entre 50 - 500 nm. (SAVIGNON; GONCALVES, 2016).

Enquanto os nanocristais são obtidos majoritariamente por processos químicos, as nanofibras são obtidas por processos mecânicos que possuem um grande gasto de energia na sua obtenção. A principal diferença entre ambos está no fato de que as nanofibras apresentam partes amorfas de celulose ligada a parte cristalina, formando longos fios, como pode ser visto na Figura 2 (TAIPINA, 2012).

Figura 2 – Esquema (a) Nanofibras e (b) Nanocristais de celulose de folhas de eucalipto



Fonte: TAIPINA (2012).

A estrutura altamente ordenada dos nanocristais, em formato fino e alongado, proporciona uma grande razão de aspecto (comprimento/diâmetro) e alto módulo de Young (CRUZ, 2017). Além da alta resistência, outras mudanças podem ser obtidas em algumas propriedades dos materiais como elétrica, óptica, magnética, entre outras (SONESSO, 2011).

Essas propriedades possibilitam a utilização da nanocelulose cristalina e da nanocelulose fibrilada para uma grande variedade de aplicações, como por exemplo em nanocargas reforçadoras para compósitos de polímeros, revestimentos protetores, sistemas de filtragem, embalagens transparentes, filmes antimicrobianos,

liberação de fármacos, células solares orgânicas, dispositivos ópticos e eletrônicos, entre outros (KUMAR *et al.*, 2014).

3.3.1 Métodos de Obtenção

Para a obtenção de nanocelulose, métodos químicos, biológicos, mecânicos ou uma combinação entre eles podem ser empregados. Por métodos biológicos, são produzidas celuloses bacterianas ou de tunicados, sendo utilizados principalmente na engenharia de tecidos e na medicina regenerativa. Por métodos mecânicos, como *cryocrushing*, microfluidização e homogeneização, são aplicadas forças de cisalhamento para obtenção de nanofibras de celulose (NUNES, 2014).

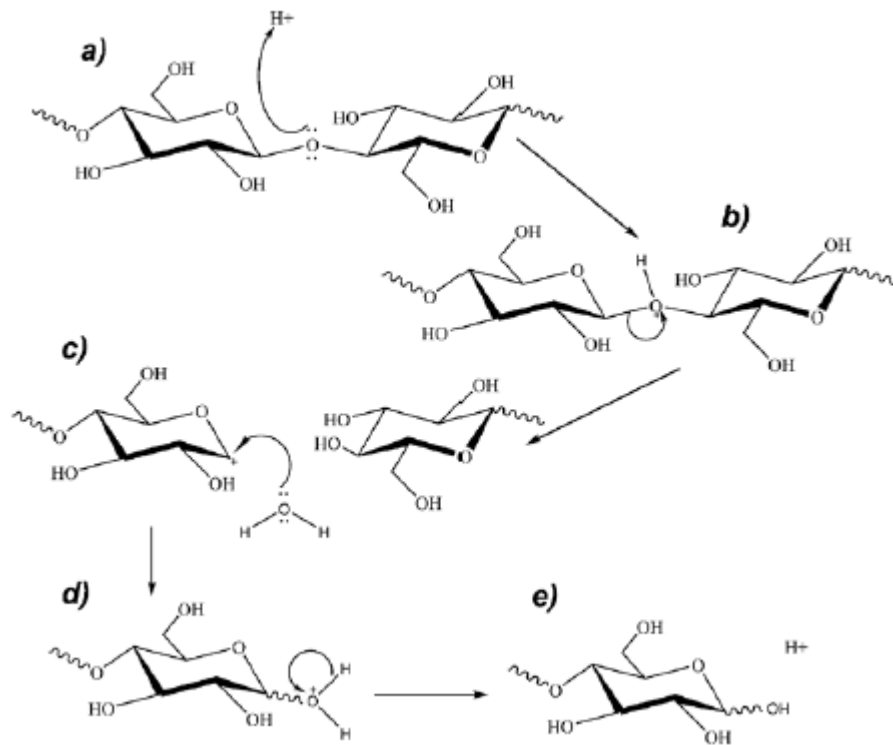
O método químico de hidrólise ácida é amplamente utilizado para a produção de nanocristais de celulose. Primeiramente são realizados pré-tratamentos para a extração da celulose, onde geralmente é feito uma mercerização com hidróxido de sódio para a solubilização de pectinas e de hemicelulose. Este tratamento alcalino modifica a superfície química das fibras e as torna mais suscetíveis a hidrólise ácida (DOS SANTOS, 2016).

Após o tratamento alcalino, as fibras são normalmente branqueadas para remoção da lignina. Os principais compostos utilizados para o branqueamento são o cloro, dióxido de cloro, oxigênio, ozônio ou peróxido de hidrogênio. A separação entre os componentes dos materiais lignocelulósicos é uma das principais dificuldades para se utilizar recursos renováveis de maneira eficiente (LEÃO, 2016).

Posteriormente, na hidrólise ácida em si, a celulose é exposta a algum ácido forte, onde suas regiões amorfas que são mais desordenadas, de menor densidade e com ligações de hidrogênio mais fracas, ficam suscetíveis ao ataque do ácido. Com isso, ocorre a clivagem hidrolítica das ligações glicosídicas da região amorfa, deixando a região cristalina intacta (GARCÍA *et al.*, 2016).

A reação ocorre com o ácido atuando como catalisador, aonde este irá protonar o átomo de oxigênio da ligação glicosídica na cadeia de celulose. Após isso, o grupo carregado positivamente estará instável e deixará a cadeia polimérica, sendo substituído por um grupo hidroxila da água (Figura 3). Se o ácido sulfúrico for utilizado, este sofre um processo de esterificação com grupos hidroxila dos nanocristais, resultando numa superfície carregada negativamente (Figura 4) (LEE; HAMID; ZAIN, 2014).

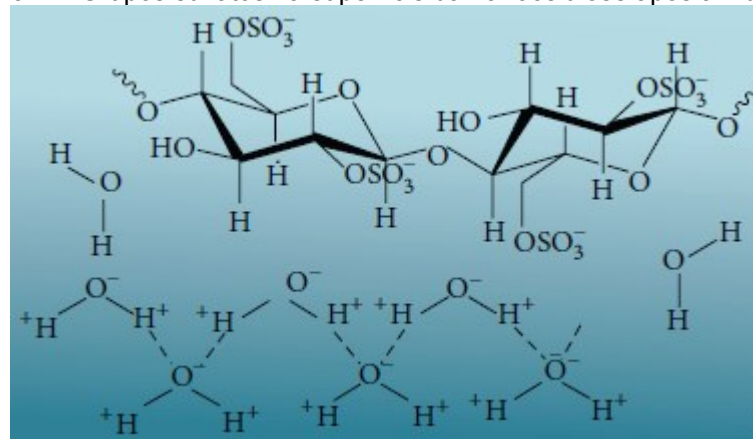
Figura 3 – Mecanismo de hidrólise ácida da celulose



Fonte: OGEDA; PETRI (2010).

O principal ácido utilizado é justamente o ácido sulfúrico, pois as suspensões de nanocristais produzidas com ele são mais estáveis, devido a repulsão eletrostática que é causada pela presença dos grupos sulfatos negativos inseridos em suas superfícies. Essa dispersão é importante, pois com o ácido clorídrico, por exemplo, a superfície neutra acaba aglomerando os nanocristais produzidos, apesar de este ser mais termicamente estável que o sulfúrico (CRUZ, 2017).

Figura 4 – Grupos sulfatos na superfície da nanocelulose após a hidrólise



Fonte: LEE; HAMID; ZAIN (2014).

A produção dos cristais irá depender de alguns parâmetros como concentração do ácido, temperatura, tempo e relação ácido/matéria-prima. A concentração do ácido sulfúrico encontrado na literatura não varia muito, ficando em torno de 65% em massa. As temperaturas variam desde a temperatura ambiente até 70°C, e o tempo de hidrólise pode variar bastante, desde 30 minutos até 12 horas, porém tempos de 30 a 60 minutos são mais aplicados. As relações entre ácido/matéria-prima são de aproximadamente 10 a 20 mL/g (TAIPINA, 2012).

Após a hidrólise, a suspensão obtida é diluída em água, submetida a centrifugações sucessivas e a diálise em água destilada, para remoção das moléculas de ácido livres que estarão presentes na suspensão (GRAEFF *et al.*, 2012).

3.3.2 Celulose Microcristalina (MCC)

Outro derivado de celulose amplamente encontrado é a celulose microcristalina (MCC). Esta apresenta dimensões entre 10 a 50 µm de diâmetro e vários micrometros de comprimento, podendo chegar a milímetros. É composto por cristais com fortes ligações de hidrogênio entre si e possuem elevado teor de celulose (DOS SANTOS, 2016).

É encontrado na forma de um pó cristalino branco, inodor, insípido e que praticamente não possui contaminantes orgânicos e inorgânicos (TOLLER; SCHMIDT, 2005). A celulose microcristalina industrial é obtida pela hidrólise com ácidos minerais diluídos da celulose da madeira e do algodão, sendo caracterizada por um alto grau de cristalinidade. A origem das matérias-primas bem como o seu método de preparo influenciam as características gerais da MCC (HAAFIZ *et al.*, 2014).

Suas aplicações encontram-se principalmente em indústrias alimentícias, cosméticas e médicas, podendo servir como retentor de água, estabilizador de suspensões, controlador de características de fluxo, e como agente de reforço para produtos finais, como por exemplo, em comprimidos médicos (EL-SAKHAWY; HASSAN, 2007).

4 METODOLOGIA

4.1 OBTENÇÃO E PREPARAÇÃO DAS FIBRAS

O bagaço de cana-de-açúcar utilizado foi cedido por comerciantes da feira municipal da cidade de Francisco Beltrão – PR. Inicialmente o bagaço foi lavado durante sete dias consecutivos para remover impurezas, sendo mantido imerso em água destilada, que foi trocada a cada 24 horas. Após a lavagem, o bagaço foi seco em estufa (Lucadema) a 60°C por 24 horas, para a remoção de umidade.

Posteriormente, as fibras foram reduzidas de tamanho em liquidificador (Arno Faciclic) e cortadas em moinho de martelo, localizado no Laboratório de Pescados da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) – Campus Francisco Beltrão, para obtenção de grânulos ainda menores. Por fim, as fibras foram separadas por peneiramento, sendo as fibras que passaram pela peneira de 28 mesh (600 µm) utilizadas para os tratamentos posteriores.

4.2 PRÉ-TRATAMENTO QUÍMICO DAS FIBRAS

O pré-tratamento e o procedimento de hidrólise ácida aplicados foi adaptado de Vestena *et al.* (2016). As fibras de cana sofreram três sucessivos tratamentos para remover regiões amorfas, constituídas pela lignina, hemicelulose, pectina e outras impurezas.

No primeiro pré-tratamento as fibras foram mantidas em uma solução de NaOH 5% (m/v) (CRQ Química) em uma razão de 1:20 (massa de fibras/volume de solução) a 85°C por 90 minutos em uma chapa de aquecimento (Cientec CT-103), sob agitação mecânica (Fisatom 712) constante a 600 rpm. Posteriormente estas foram filtradas com auxílio de uma bomba á vácuo (Prismatec), lavadas exaustivamente com água destilada até pH neutro, sendo então secas em estufa (De Leo) à 105°C por 4 horas.

No segundo pré-tratamento as fibras secas oriundas do primeiro pré-tratamento foram mantidas em uma solução 1:1 de NaOH 5% (m/v) (CRQ Química) com H₂O₂ 11% (v/v) (CRQ Química) em uma razão de 1:20 (massa de fibras/volume de solução) a 55°C por 90 minutos em uma chapa de aquecimento (Cientec CT-103), sob agitação mecânica (Fisatom 712) constante a 600 rpm. Novamente, as

fibras após este pré-tratamento foram filtradas com auxílio de uma bomba á vácuo (Prismatec) e lavadas com água destilada até pH neutro, sendo então secas em estufa (De Leo) à 105°C por 4 horas.

Para o terceiro pré-tratamento, as fibras obtidas do segundo pré-tratamento foram mantidas em uma solução com NaClO 4-6% P.A (Vetec Química Fina) na proporção 2:1, onde a cada 200 mL de NaClO foi adicionado 100 ml de água destilada, novamente mantendo a razão 1:20 (massa de fibras/volume de solução). O tratamento foi realizado sob agitação mecânica (Fisatom 712) constante a 600 rpm, por 2 horas e em temperatura ambiente (25°C). Por fim, as fibras foram filtradas com auxílio de uma bomba á vácuo (Prismatec) e lavadas com água destilada até pH neutro, sendo então secas em estufa (De Leo) à 105°C por 4 horas.

4.3 OBTENÇÃO DE NANOCELULOSE

Após o pré-tratamento das fibras, estas foram submetidas ao processo de hidrólise ácida com ácido sulfúrico (H₂SO₄) 60% (m/m) (CRQ Química), sob agitação magnética constante em agitador magnético com aquecimento (Cientec CT-103). Os parâmetros de hidrólise foram variados de acordo com a Tabela 3. Realizou-se também uma hidrólise com celulose microcristalina (BIOTEC-Reagentes Analíticos), para efeitos de comparação, nas mesmas condições do experimento 3, e a razão de fibras/solução em todos os experimentos foi de 1:20 (g/mL).

Tabela 3 – Condições da Hidrólise Ácida

<i>Experimento</i>	<i>% H₂SO₄ (m/m)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Tempo (min)</i>
1	60	25	75
2	60	40	75
3	60	55	75

Fonte: Autoria Própria (2019).

A suspensão de fibras resultante de cada experimento foi diluída com água destilada gelada com um volume cinco vezes maior do que a mistura reacional, para encerrar a reação. Em seguida, as amostras sofreram sucessivos ciclos de centrifugação (Centrífuga Logen – MTD III – Plus) de 10 minutos a 2800 rpm para

remoção do excesso do ácido, substituindo-se o sobrenadante por água destilada em cada ciclo.

Após a centrifugação o material obtido foi dialisado em membranas de diálise (Inlab) com *cut-off* de peso molecular de 12.000-16.000 g mol⁻¹ e porosidade de 25 Angstroms, até atingirem pH neutro. Atingindo a neutralidade, as amostras foram congeladas e liofilizadas para obtenção do material na forma de pó, com exceção da amostra do experimento 3 que foi seca em estufa de circulação de ar (ACB Labor) a 55°C por 7 horas para acelerar a secagem do material.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS E DOS CRISTAIS DE CELULOSE

4.4.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

A termogravimetria das fibras *in natura*, tratadas e hidrolisadas foi realizada no Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, em um analisador térmico Shimadzu TGA-50, com razão de aquecimento de 20°C/min, sob atmosfera de nitrogênio, entre um intervalo de temperatura ambiente até 800°C. Através desta análise é possível determinar a temperatura de degradação de massa em cada evento térmico.

4.4.2 Difração de Raios – X (DRX)

A difração de Raios-X (DRX) foi utilizada para avaliar as alterações na porcentagem e estrutura cristalina dos materiais de estudo. Foi utilizado um difratômetro Rigaku Última IV do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, na faixa de 4° < 2θ < 40°, com velocidade de varredura 2°/min e emissão de radiação de CuKα (λ = 1,548 Å). Com os difratogramas obtidos foi possível determinar o índice de cristalinidade das fibras de acordo com a Equação 1, seguindo o método proposto por Segal et al. (1959) que considera a altura dos picos:

$$I_c = \frac{I_{(002)} - I_{(am)}}{I_{(002)}} \times 100 \quad (1)$$

Onde:

I_c = índice de cristalinidade em porcentagem;

$I_{(002)}$ = máxima intensidade do pico de difração que representa o material cristalino.

$I_{(am)}$ = intensidade no mínimo da difração que representa o material amorfo.

4.4.3 Microscopia Óptica

A Microscopia Óptica foi utilizada para avaliar morfologicamente a fibra *in natura*, tratada e hidrolisada, observando-se visualmente os efeitos dos tratamentos químicos. A análise foi feita em um microscópio óptico Zeiss AxioTech 25HD do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, com o método de luz refletida e registrado com uma câmera JVC TK-1270 acoplada ao microscópio. Nas imagens com escala 500x500 microns foi utilizado uma lente de magnificação de 50x (cinquenta vezes), já para as imagens com escala 200x200 microns foi utilizado lente de magnificação de 100x (cem vezes). As medidas dos diâmetros das amostras foram realizadas através do software ImageJ.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

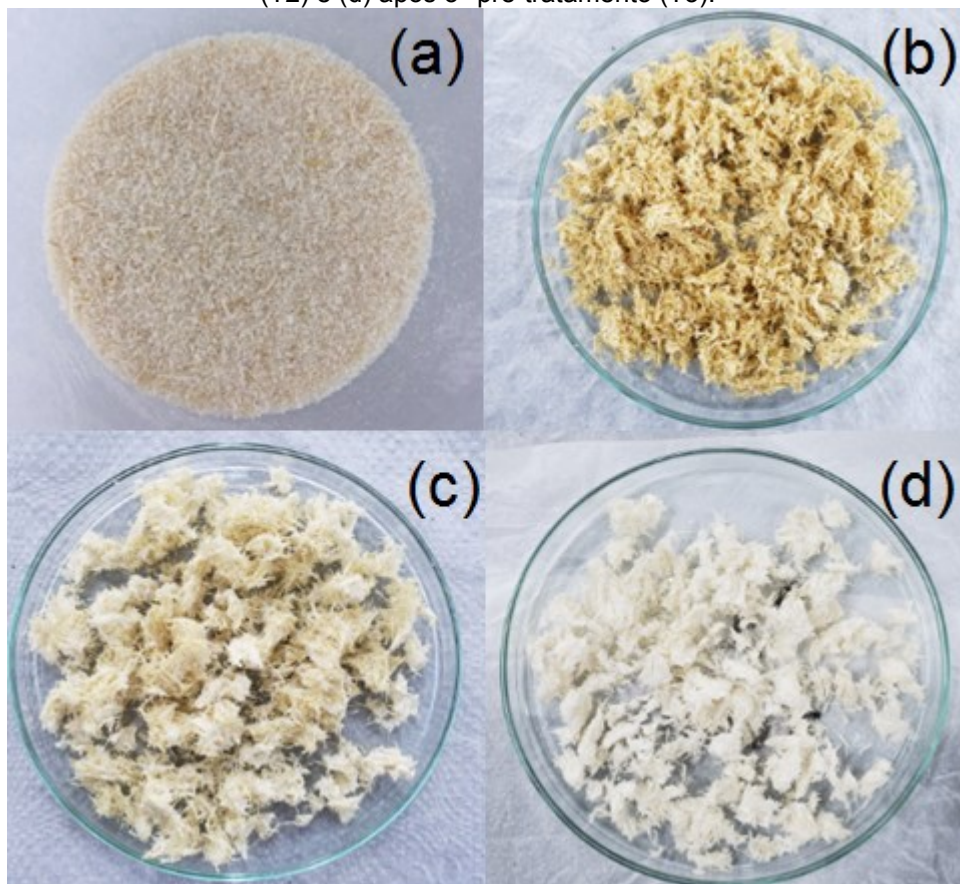
5.1 PRÉ-TRATAMENTO QUÍMICO DAS FIBRAS

Para remoção dos componentes amorfos e obtenção da celulose, realizou-se um tratamento alcalino das fibras com uma solução de hidróxido de sódio e posteriormente dois processos de branqueamento, um com hidróxido de sódio e peróxido de hidrogênio e outro com hipoclorito de sódio.

No tratamento alcalino ocorre a dissolução da hemicelulose e da lignina, através da hidrólise de ésteres (LEÃO, 2016). Para uma melhor remoção da lignina que tem uma estrutura mais complexa que se quebra em fragmentos solúveis, torna-se necessária a realização do branqueamento (BARNETO; VILA; ARIZA, 2011).

Na Figura 5, é possível observar as diferentes colorações das fibras após cada etapa de pré-tratamento químico.

Figura 5 - Fibras do bagaço (a) *in natura* (b) após 1° pré-tratamento (T1) (c) após 2° pré-tratamento (T2) e (d) após 3° pré-tratamento (T3).



Fonte: Autoria própria (2019).

Após o primeiro pré-tratamento, as fibras sofreram certo escurecimento, devido ao ataque do hidróxido de sódio sobre a lignina presente no material. Segundo Nascimento *et al.* (2013) é possível que esse escurecimento aconteça devido a uma complexação do sódio com alguns anéis aromáticos da lignina, alterando a ressonância desses anéis e conseqüentemente sua coloração.

No segundo pré-tratamento, as fibras já se apresentaram mais branqueadas, porém, ainda não com a coloração desejada. Dessa maneira, foi realizado um terceiro pré-tratamento com hipoclorito de sódio para se obter um maior branqueamento das fibras. A perda de massa em relação a massa inicial de fibras *in natura* após cada pré-tratamento foi de 48%, 61,86% e 66,14%, evidenciando-se a perda gradual de componentes da fibra original em cada pré-tratamento.

5.2 OBTENÇÃO DE NANOCELULOSE

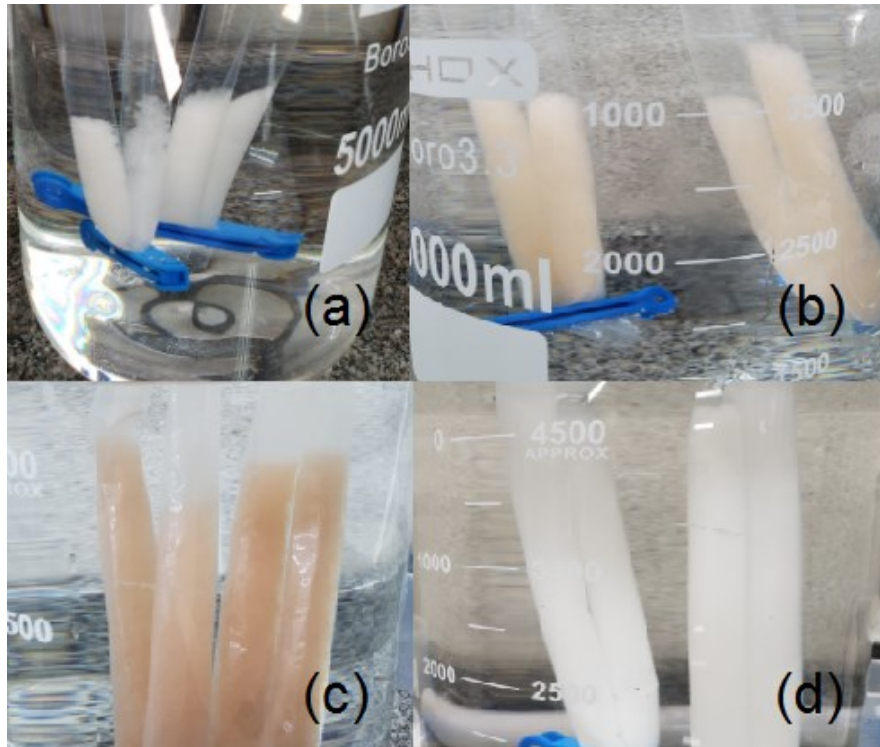
Após os pré-tratamentos as fibras foram submetidas à hidrólise ácida em três condições, conforme apresentado na Tabela 3. A celulose microcristalina (MCC) não foi submetida aos pré-tratamentos, pelo fato de já ser um material mais puro.

Segundo Taipina (2012), as fibras hidrolisadas devem passar por centrifugações sucessivas até a obtenção de uma suspensão turva, indicando a presença de nanocristais suspensos. Depois de inúmeras centrifugações não se observou muita turbidez, indicando que o rendimento do processo de hidrólise pode ter sido menor do que o esperado.

Um fator que possivelmente influenciou no resultado foi a dificuldade de transformar as fibras tratadas em partículas menores para realizar a hidrólise ácida, pois houve uma aglomeração das mesmas após os pré-tratamentos. Desta forma, a baixa tensão de cisalhamento ocasionada pela agitação magnética pode ter sido insuficiente para a separação de toda a celulose. Além disso, a centrifugação foi realizada com uma rotação abaixo do que a necessária, pela limitação do equipamento de centrífuga disponível.

Na Figura 6 estão apresentadas as imagens das suspensões sendo dialisadas após cada processo de hidrólise e após centrifugação.

Figura 6 – Suspensões sob diálise nas condições (a) hidrólise a 25°C (b) hidrólise a 40°C (c) hidrólise a 55°C (d) hidrólise da MCC a 55°C



Fonte: Autoria própria (2019).

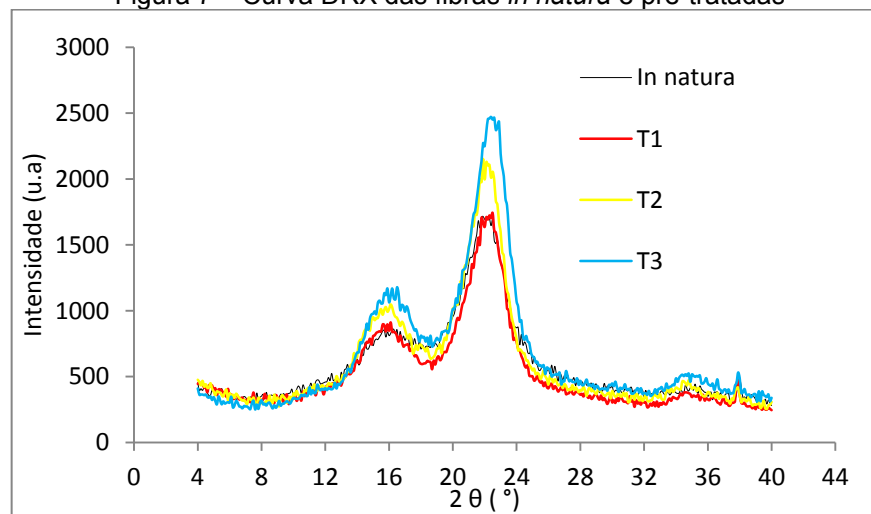
A partir da Figura 6 é possível observar que com o aumento da temperatura, as suspensões obtidas a partir do bagaço de cana ficaram mais escuras, podendo isto estar relacionado a possíveis processos de degradação da celulose, bem como a presença de lignina que pode não ter sido totalmente removida nos pré-tratamentos (VIEIRA, 2015).

A celulose microcristalina (BIOTEC – Reagentes analíticos) utilizada é de origem industrial, apresentando-se como um pó branco que já passou por processos de remoção de outros componentes lignocelulósicos, originando uma suspensão clara após a hidrólise.

5.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DR-X)

As amostras de fibras *in natura*, pré-tratadas e hidrolisadas foram submetidas à análise de DR-X para determinação do índice de cristalinidade.

A figura 7 apresenta os difratogramas obtidos para as amostras de fibra *in natura* e para cada um dos três pré-tratamentos químicos realizados antes da hidrólise.

Figura 7 – Curva DRX das fibras *in natura* e pré-tratadas

Fonte: Autoria própria (2019).

Observa-se que os difratogramas apresentam picos bem definidos em 2θ próximos de 16° e $22,5^\circ$, que são característicos de celulose tipo I (DOS SANTOS, 2016). A celulose do tipo I é celulose em sua forma nativa, como é encontrada na natureza (TAIPINA, 2012). Quando a celulose do tipo I sofre tratamento alcalino, normalmente ocorre um rearranjo na estrutura interna da fibra, formando celulose do tipo II. Com essa nova formação, algumas ligações intermoleculares de hidrogênio não são formadas e as ligações entre as cadeias de celulose se tornam mais fáceis de serem quebradas (LENGOWSKI *et al.*, 2013).

A partir dos difratogramas é possível observar que não houve transformação da celulose do tipo I para o tipo II, sendo provavelmente necessária uma maior concentração de hidróxido de sódio para a ocorrência do mesmo. Segundo Borysiak e Doczekalska (2005), a quantidade de celulose do tipo II aumenta com o tempo de mercerização e com o aumento da concentração de hidróxido de sódio na solução.

Utilizando a metodologia desenvolvida por Segal *et al.* (1959), determinou-se os índices de cristalinidade, demonstrados na Tabela 4.

Tabela 4 – Índice de cristalinidade das fibras *in natura* e pré-tratadas

Amostra	Intensidade pico	Intensidade halo	Cristalinidade (%)
	cristalino (u.a)	amorfo (u.a)	
In natura	1716	700	59,21
Pré-tratamento 1	1742	555	68,14
Pré-tratamento 2	2153	636	70,46
Pré-tratamento 3	2472	729	70,51

Fonte: Autoria própria (2019).

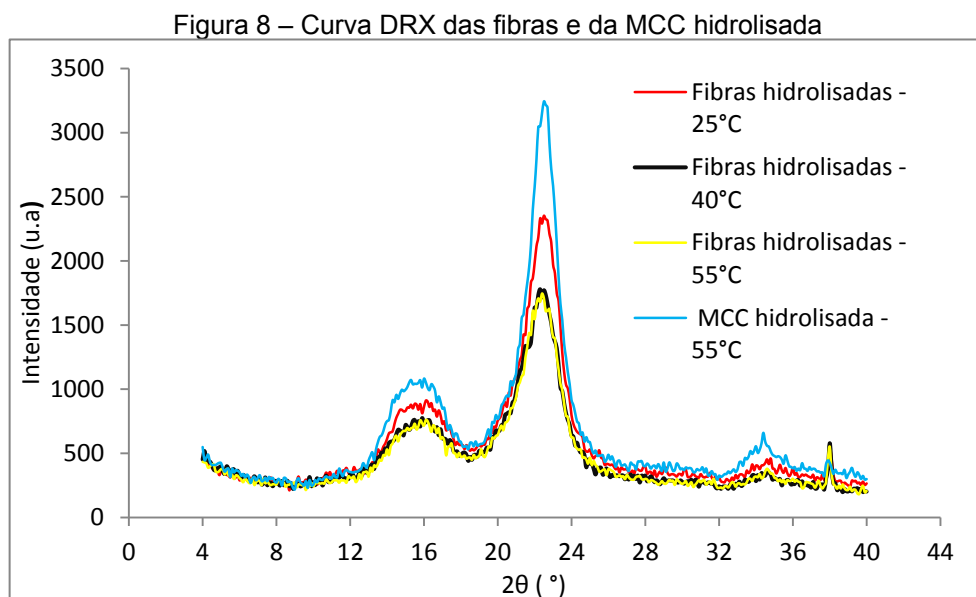
Avaliando os índices obtidos, nota-se que os pré-tratamentos aplicados nas fibras do bagaço proporcionaram um aumento na cristalinidade do material. Este aumento é mais evidenciado principalmente entre a fibra *in natura* e após o primeiro pré-tratamento, havendo uma menor variação entre um pré-tratamento e outro.

A cristalinidade das fibras *in natura* já é relativamente alta comparada a valores encontrados na literatura para o bagaço de cana, Sofla et al. (2016) e Kumar et al. (2014) encontraram valores de 45% e 35,6%, respectivamente.

O aumento da cristalinidade ocorre devido a remoção parcial de componentes amorfos das fibras, como a hemicelulose e a lignina, resultando em um maior percentual de celulose nas fibras após os processos de tratamento (DE LIMA, 2016). Segundo Teodoro *et al.* (2011), pouca lignina é removida entre dois pré-tratamentos seguidos quando o aumento do índice de cristalinidade não é significativo.

Em relação as amostras obtidas após a hidrólise, os difratogramas representados pela Figura 8 se mostraram semelhantes quanto aos picos cristalinos e vales amorfos em relação as fibras *in natura* e pré-tratadas, mostrando que não houve transformação da celulose I durante o processo de hidrólise ácida.

A Tabela 5 apresenta os índices de cristalinidade obtidos para as fibras do bagaço e da celulose microcristalina (BIOTEC- Reagentes Analíticos) hidrolisadas.



Fonte: Autoria própria (2019).

Tabela 5 – Índice de cristalinidade das fibras e da MCC hidrolisadas

Amostra	Intensidade pico cristalino (u.a)	Intensidade halo amorfo (u.a)	Cristalinidade (%)
Fibras hidrolisadas - 25°C	2352	520	77,89
Fibras hidrolisadas - 40°C	1779	441	75,21
Fibras hidrolisadas - 55°C	1746	450	74,23
MCC hidrolisada - 55°C	3243	531	83,63

Fonte: Autoria própria (2019).

Evidenciou-se um aumento do índice de cristalinidade das fibras hidrolisadas em relação as fibras *in natura* e tratadas. Através da hidrólise ácida, ocorre à diminuição das regiões amorfas entre as microfibrilas, e os segmentos cristalinos continuam intactos, devido a cinética da hidrólise da região amorfa ser mais rápida do que a região cristalina, por ter maior permeabilidade (FAVERO, 2014).

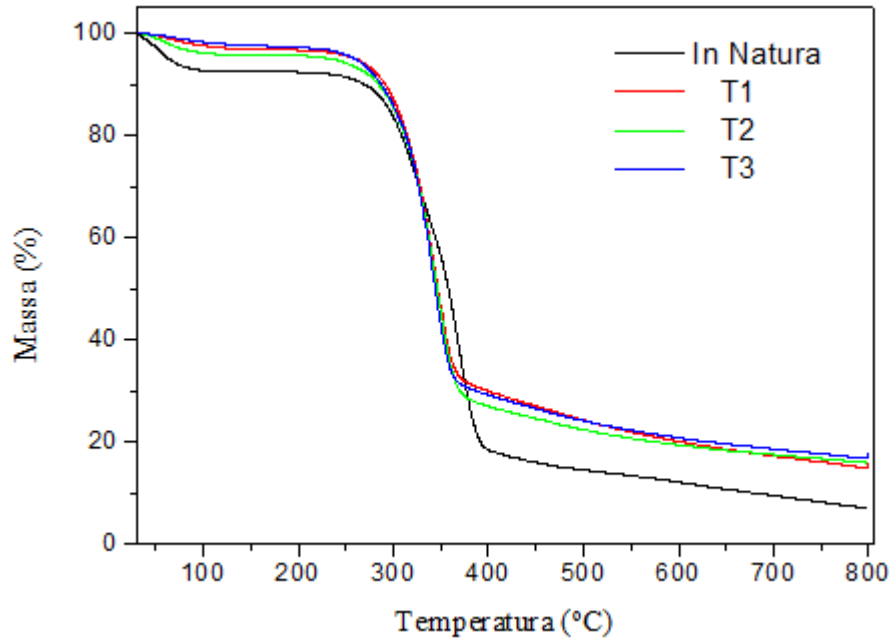
Entretanto, com o aumento da temperatura de hidrólise houve uma redução da cristalinidade das fibras, pois além da remoção da região amorfa, pode ter ocorrido também a destruição de parte da região cristalina da celulose devido as condições mais severas aplicadas (TEIXEIRA *et al.*, 2011).

O índice de cristalinidade da celulose microcristalina (MCC) (BIOTEC Reagentes Analíticos) hidrolisada apresentou melhores resultados, por ser um material que já possui um elevado teor de celulose, apresentando agregados de cristais fortemente ligados por ligações de hidrogênio (DOS SANTOS, 2016).

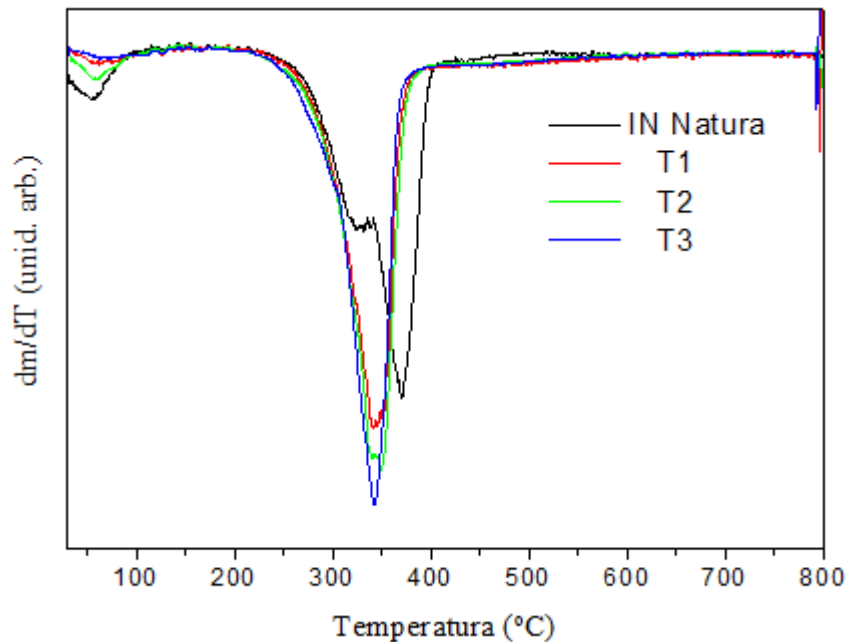
Os valores obtidos estão dentro da faixa encontrada na literatura, podendo variar de acordo com as condições de hidrólise aplicadas. Vestena *et al.* (2009), estudando a hidrólise do bagaço de cana de açúcar com 60% (m/m) de H₂SO₄ a 55 °C por 75 minutos, obteve um índice de cristalinidade de 60%. Sofla *et al.* (2016) e Kumar *et al.* (2014) realizaram a hidrólise do bagaço de cana com 64% (m/m) de H₂SO₄ a 45 °C por 60 minutos e obtiveram um índice de 73% e 72,5%, respectivamente.

5.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A análise termogravimétrica foi realizada para comparação do comportamento das fibras quando expostas a variações de temperatura. As curvas termogravimétricas das fibras do bagaço *in natura* e após cada pré-tratamento químico anterior a hidrólise estão apresentadas nos gráficos das Figuras 9 e 10.

Figura 9 - Curvas TGA das fibras *in natura* e pré-tratadas

Fonte: Autoria própria (2019).

Figura 10 – Curvas DTG das fibras *in natura* e pré- tratadas

Fonte: Autoria própria (2019).

Analisando as curvas termogravimétricas é possível observar a existência de diferentes estágios de degradação das fibras. O primeiro estágio é encontrado entre 30°C e 130°C, representando uma perda inicial de massa referente a evaporação de água e de extrativos de baixa massa molar. Um segundo estágio é evidenciado somente na fibra *in natura*, pela presença de um ombro no maior pico com uma

temperatura de degradação máxima em 331°C, que ocorre devido a degradação da hemicelulose e quebra de ligações glicosídicas da celulose (VIEIRA, 2015). A remoção da hemicelulose nos tratamentos mostrou-se eficiente devido a ausência deste pico nos termogramas das fibras tratadas.

Os principais eventos térmicos relacionados a temperatura de degradação e perda de massa para as fibras *in natura* e após cada pré-tratamento estão expressos na Tabela 6.

Tabela 6 – Perdas de massa e temperatura de degradação para as fibras *in natura* e pré-tratadas

Amostra	Picos de degradação	T _i (°C)	T _{máx} (°C)	T _f (°C)	Perda de massa (%)	Resíduo a 800 °C (%)
In natura	1º	226	331	342	31	7
	2º	342	370	410	43	
1º Tratamento (T1)	1º	218	341	399	67	15
2º Tratamento (T2)	1º	213	349	405	69	16
3º Tratamento (T3)	1º	215	345	403	68	17

Fonte: Autoria própria (2019).

Legenda: T_i – Temperatura inicial; T_{máx} – Temperatura máxima; T_f – Temperatura final.

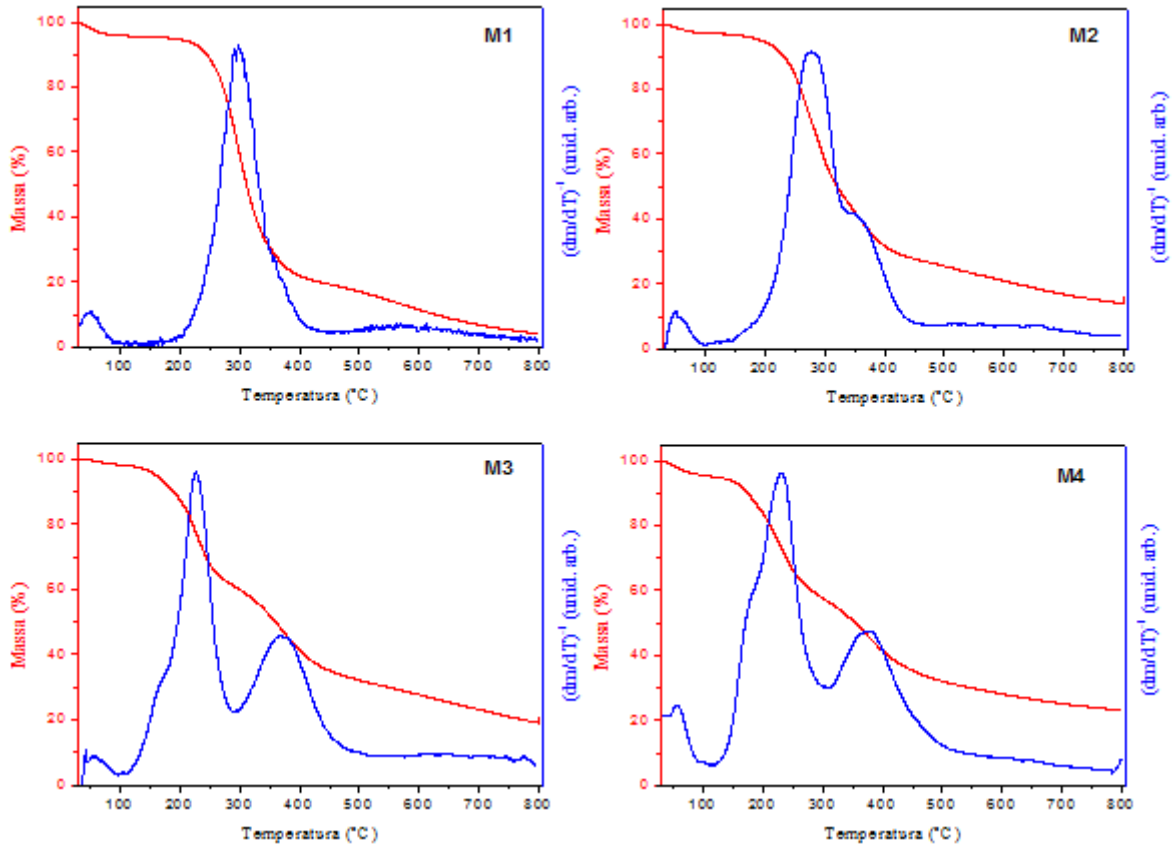
Esse estágio de maior perda de massa é atribuído a celulose, onde esta fração é degradada devido a despolimerização das cadeias celulósicas, a desidratação e a decomposição das unidades glicosídicas (SIMPLICIO, 2017). É possível observar pelos termogramas e pela Tabela 6 que a fibra *in natura* possui maiores temperaturas de degradação em relação as fibras tratadas, podendo isso estar atribuído a presença de maiores quantidades de lignina, que apresenta elevada resistência a degradação devido a estabilidade dos grupos aromáticos presentes em sua molécula (DOS SANTOS, 2016).

A degradação do bagaço sem tratamento inicia em 226 °C e atinge a taxa de máxima degradação em 370 °C, enquanto que a celulose provida do primeiro tratamento, por exemplo, tem seu início a 218 °C e com taxa de degração máxima a 341 °C. Essa redução da resistência a temperatura do material evidencia uma certa remoção parcial de lignina, não apresentando mudanças muito significativas entre os tratamentos.

A decomposição da lignina abrange uma grande faixa de temperatura, iniciando abaixo de 200 °C e podendo seguir até acima de 700 °C (ROSA *et al.*, 2010). Acima de 400 °C as degradações são majoritariamente atribuídas a decomposição de componentes amorfos e dos monômeros de D-glucopiranosose em radicais livres, gerando cinzas residuais (KALITA *et al.*, 2015).

As curvas referentes as fibras e a MCC após a hidrólise estão apresentadas nos gráficos da Figura 11.

Figura 11 – Curvas TGA e DTG das fibras hidrolisadas a 25°C (M1), 40°C (M2), 55°C (M3) e da MCC a 55°C (M4)



Fonte: Autoria própria (2019).

Os principais eventos térmicos relacionados a temperatura de degradação e perda de massa para as fibras e para a MCC após hidrólise estão expressos na Tabela 7.

Tabela 7 – Perdas de massa e temperaturas de degradação para as fibras e MCC hidrolisadas

Amostra	Picos de degradação	T_i (°C)	$T_{máx}$ (°C)	T_f (°C)	Perda de massa (%)	Resíduo a 800 °C (%)
M1	1°	204	296	422	74%	4
M2	1°	145	279	343	54%	14
	2°	343	344	450	16%	
M3	1°	115	226	291	37%	19
	2°	291	369	480	28%	
M4	1°	120	230	312	39%	23
	2°	312	380	510	25%	

Fonte: Autoria própria (2019).

Legenda: T_i – Temperatura inicial; $T_{máx}$ – Temperatura máxima; T_f – Temperatura final.

Assim como para as fibras pré-tratadas, é possível observar nos termogramas um estágio inicial de perda de massa relacionada a evaporação de

água e de compostos de baixo peso molecular. É interessante notar que as temperaturas iniciais de degradação das fibras hidrolisadas são menores que os das fibras tratadas, e o aumento da temperatura de hidrólise também ocasionou uma redução das temperaturas iniciais de degradação.

Essa redução das temperaturas de degradação é causada pela presença de grupamentos sulfatos na superfície dos cristais de celulose. Os sulfatos substituem grupos hidroxilas e causam a diminuição da energia de ativação de degradação das cadeias de celulose (SILVA, 2016). Com o aumento da temperatura de hidrólise presenciou-se uma maior sulfonação dos cristais, porém isto também contribuiu para a degradação da celulose por reações de desidratação e causando danos a estrutura cristalina da celulose, como foi evidenciado nas análises do índice de cristalinidade (TEIXEIRA *et al.*, 2011).

A presença de diferentes estágios de degradação da celulose observados ocorre pela diferença da quantidade de sulfatos em sua superfície. Ombros discretos são observados antes do pico principal de decomposição nos termogramas das fibras e da MCC a 55 °C, sugerindo a existência de grupos sulfatos incorporados no interior das cadeias celulósicas e não apenas em sua superfície (TEODORO *et al.*, 2011). Para as fibras hidrolisadas a 40°C (M2) percebe-se o surgimento de um ombro mais acentuado em 344 °C, e tanto para as fibras como para a MCC hidrolisadas a 55 °C ocorre a formação de outro pico de degradação. Estes estão relacionados a quebra de ligações das moléculas de celulose mais internas, que tiveram menos contato com o ácido sulfúrico e portanto possuindo uma maior estabilidade térmica (DOS SANTOS, 2016).

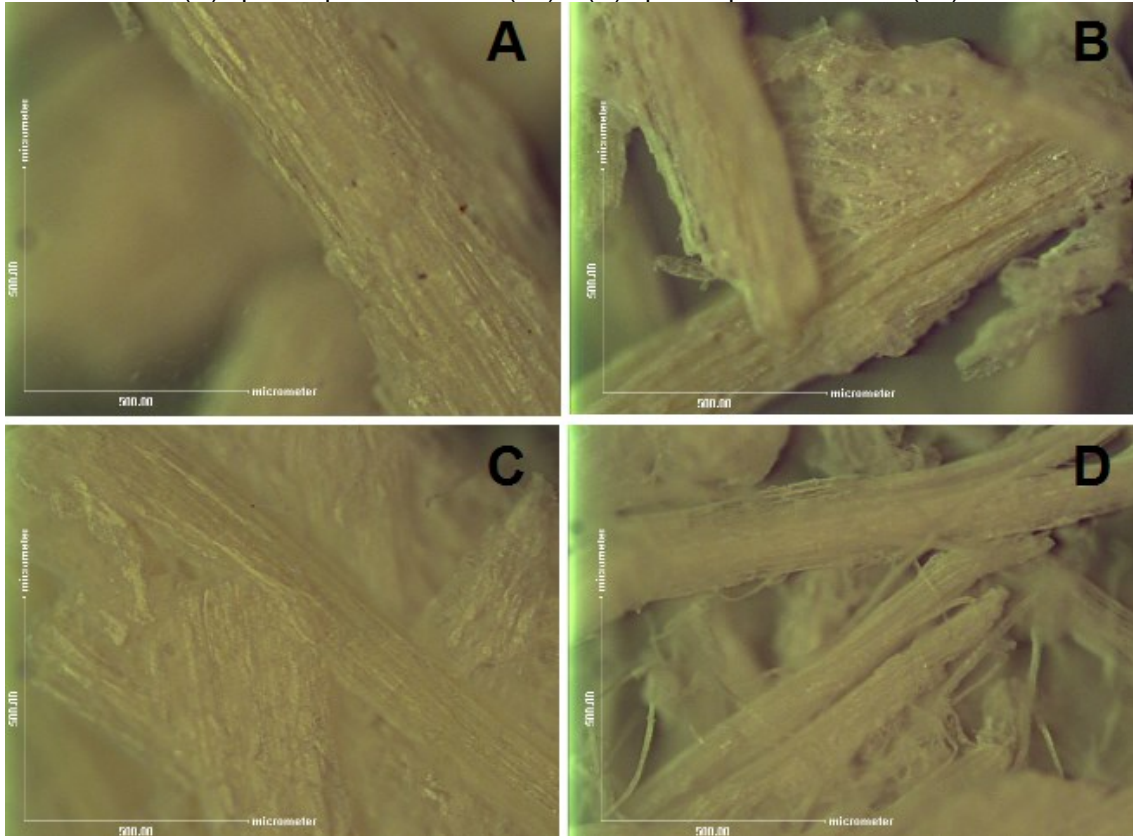
Com o aumento de temperatura de hidrólise também se percebe um aumento da quantidade de resíduo após o aquecimento até 800 °C. Isto acontece pela presença de partículas com um número maior de extremidades livres das cadeias dos cristais de celulose que se decompõem em temperaturas menores, e pela despolimerização e decomposição facilitada pelo ácido sulfúrico que geram mais resíduos (KUMAR *et al.*, 2014).

5.5 MICROSCOPIA ÓPTICA

A morfologia das fibras *in natura*, pré-tratadas, e hidrolisadas foram analisadas pela obtenção de imagens através da técnica de microscopia óptica. A

Figura 12 apresenta micrografias da fibra *in natura* e dos produtos obtidos após cada pré-tratamento químico.

Figura 12 – Microscopia óptica das fibras do bagaço (A) *in natura*, (B) após 1° pré-tratamento (T1), (C) após 2° pré-tratamento (T2) e (D) após 3° pré-tratamento (T3)



Fonte: Autoria própria (2019).

As fibras *in natura* apresentam em sua superfície rugosidades, pois estão cobertas por camadas de ceras, pectinas, extrativos e por constituintes amorfos, como a lignina e a hemicelulose (LEÃO, 2016).

O primeiro pré-tratamento realizado foi o alcalino, onde os íons sódio interagem com a lignina e com a hemicelulose e reduzem a intensidade de suas interações de hidrogênio, aumentando a solubilidade destes componentes e facilitando a sua remoção em meio aquoso (TAIPINA, 2012). É possível observar na Figura 12B a remoção de uma parte destes componentes, originando uma superfície mais exposta em comparação com as fibras *in natura*, como já observado nos difratogramas devido ao aumento do índice de cristalinidade.

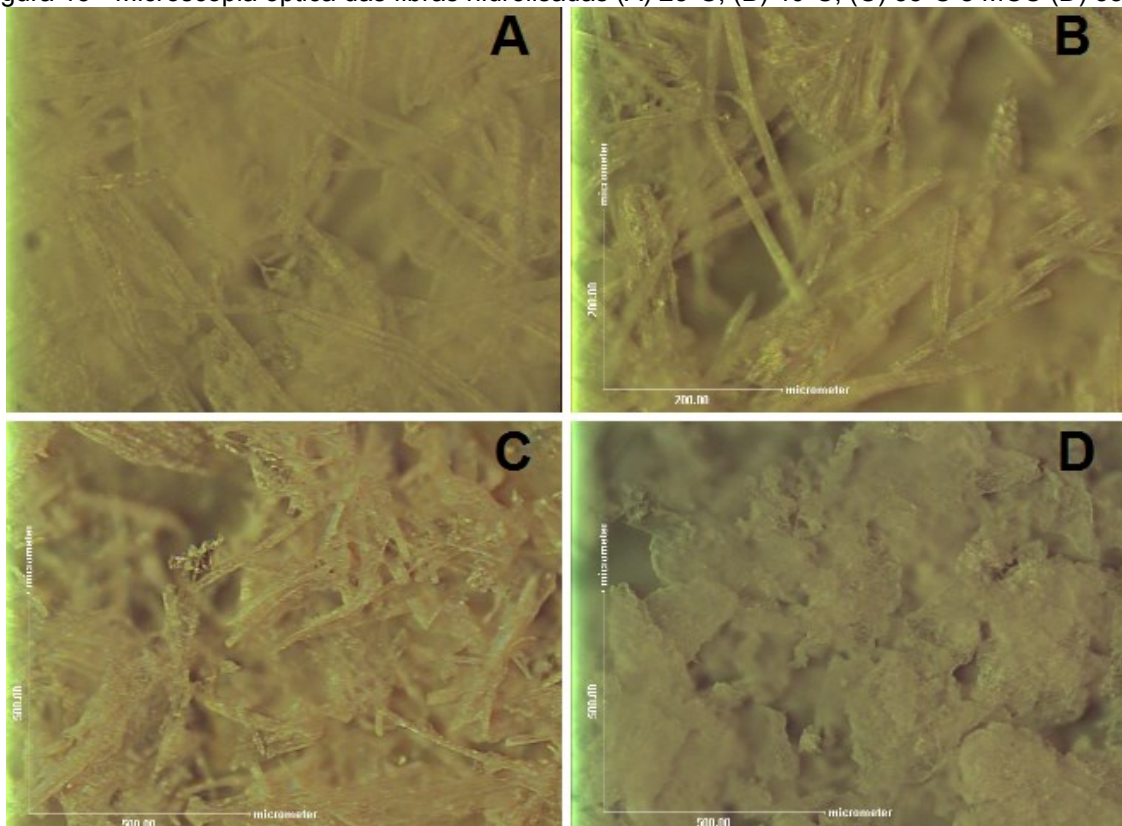
A desfibrilação é o desmembramento do feixe de fibras em fibras individualizadas pela remoção de constituintes amorfos, sendo esse processo intensificado no branqueamento pela remoção de lignina (BENINI, 2015). No terceiro

pré-tratamento é possível observar mais nitidamente este processo de desfibrilação, porém não em todos os feixes de fibras, indicando a presença de lignina residual.

A remoção da região amorfa e a desfibrilação são importantes para se obter uma maior eficiência no processo de isolamento de cristais de celulose, pois permite que a superfície das fibras se torne mais limpa e suscetível a hidrólise ácida (ROSA *et al.*, 2010).

A figura 13 apresenta micrografias dos cristais de celulose obtidos após a hidrólise ácida com ácido sulfúrico.

Figura 13 - Microscopia óptica das fibras hidrolisadas (A) 25°C, (B) 40°C, (C) 55°C e MCC (D) 55°C



Fonte: (Autoria própria, 2019).

As imagens de micrografia apresentaram a formação de cristais alongados, semelhantes a hastes ou bastões, evidenciando-se a formação de celulose cristalina. A alta aglomeração das fibras antes da hidrólise dificultou o ataque do ácido, reduzindo o rendimento do processo na obtenção de nanocristais e obtendo-se também partículas micrométricas. A determinação das dimensões exatas dos cristais obtidos se torna complicada, pois a aglomeração destes dificulta a avaliação de seus diâmetros e comprimentos.

Celuloses obtidas de fontes diferentes e em distintas condições de hidrólise podem apresentar diferentes características, como tamanho e agregação das partículas (HAAFIZ *et al.*, 2013). Nota-se uma aglomeração muito maior das partículas obtidas a partir da hidrólise da MCC (Figura 13D) do que as obtidas a partir da hidrólise do bagaço de cana, dificultando a visualização dos cristais. Haafiz *et al.* (2013) obteve celulose microcristalina com aglomeração semelhante a partir da biomassa residual de óleo de palma, com fibrilas de forma irregular e superfície rugosa devido a alta agregação dos cristais.

Essa tendência dos cristais se aglomerarem é devido as ligações de hidrogênio intermoleculares e uma forte interação hidrofílica entre as cadeias celulósicas (KUMAR *et al.*, 2014). Outro motivo que leva a aglomeração dos cristais é a falta de cargas negativas na superfície das mesmas, que são responsáveis pela repulsão eletrostática (DOS SANTOS, 2016).

6 CONCLUSÕES

A produção de nanocristais de celulose por hidrólise ácida exige o estudo de diferentes parâmetros para sua obtenção. Alterações nos pré-tratamentos aplicados, concentração de ácido, tempo, temperatura, fonte de celulose utilizada, entre outros fatores alteram significativamente a eficiência da hidrólise.

O aumento da temperatura de hidrólise proporcionou um escurecimento dos cristais obtidos, causado por reações de degradação da celulose, reduzindo assim seu índice de cristalinidade. Esse aumento de temperatura também ocasionou uma maior sulfonação dos cristais, porém isto reduziu consideravelmente sua estabilidade térmica pela redução da temperatura de degradação da celulose.

A hidrólise de bagaço de cana-de-áçúcar com ácido sulfúrico 60% (m/m) por 75 minutos a 25°C, 40°C e 55°C mostrou-se eficiente para a obtenção de cristais de celulose neste trabalho, porém a alta aglomeração das fibras dificultou a determinação de suas dimensões.

Para se obter um maior rendimento em nanocristais, algumas remediações poderiam ser aplicadas em futuras tentativas, como a realização de diferentes pré-tratamentos químicos antes da hidrólise para aumentar a remoção de constituintes amorfos das fibras, que não se mostrou muito expressiva entre um tratamento e outro. Associar tratamentos mecânicos com a hidrólise também se tornaria interessante para aumentar a separação das fibras aglomeradas e facilitar o ataque do ácido, bem como um maior tempo de hidrólise.

REFERÊNCIAS

- Alternativas de uma fibra vegetal. **Revista Pesquisa FAPESP**. São Paulo, ed. 253, p.70-73, mar. 2017.
- BARNETO, A.G., VILA, C., ARIZA, J. Eucalyptus Kraft pulping production: thermogravimetry monitoring. **Thermochimica Acta**. v. 520, n. 1, p.110 – 120, 2011.
- BENINI, K.C.C.C. **Desenvolvimento e caracterização de compósitos poliméricos reforçados com fibras lignocelulósicas: HIPS/fibras da casca de coco verde e bagaço de cana de açúcar**. 124f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011.
- BENINI, K. C. C. C. **Compósitos de nanocelulose/PHBV: manta microfibrilica por eletrofição**.163f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratingueta, Universidade Estadual Paulista, Guaratingueta, 2015.
- BORSCHIVER, S.; ALMEIDA, L. F. M.; ROITMAN, T. Monitoramento Tecnológico e Mercadológico de Biopolímeros. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Paulo, v. 18, n. 3, jul-set., 2008, p. 256-261, 2008.
- BORYSIK, S.; DOCZEKALSKA, B. X-ray diffraction study of pine wood treated with NaOH. **Fibres Text. East. Eur**, v. 13, n. 5, p. 87-89, 2005.
- BRITO, G.F.; et al. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, Campina Grande, v.6.2, p. 127-139, 2011.
- CRUZ, L. P.R. **Obtenção de nanocelulose por hidrólise ácida e enzimática de fibras de algodão de resíduo de tecidos de algodão tingido com corante índigo**. 125f. 2017. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017.
- DE LIMA, V. H. **Obtenção de nanocelulose via hidrólise ácida a partir dos resíduos da produção de cerveja**. 108f. 2016. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2016.
- DOS SANTOS, F. C. **NANOCOMPÓSITO DE ACETATO DE CELULOSE COM NANOCELULOSE OBTIDA A PARTIR DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR**. 108f. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Estadual Do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, 2016.
- EL-SAKHAWY, M.; HASSAN, M. L. Physical and mechanical properties of microcrystalline cellulose prepared from agricultural residues. **Carbohydrate polymers**, v. 67, n. 1, p. 1-10, 2007.

FAVERO, D. OBTENÇÃO DE MICRO E NANOCELULOSE PARA PREPARAÇÃO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS COMO BARREIRA SELETIVA. 95f. 2014.

Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Caxias do Sul, 2014.

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

GRAEFF, C. et al. **Nanotecnologia: ciência e engenharia.** Coleção PROPe Digital (UNESP), São Paulo: Cultura Acadêmica, 2012.

HAAFIZ, M.K M. et al. Isolation and characterization of microcrystalline cellulose from oil palm biomass residue. **Carbohydrate polymers**, v. 93, n. 2, p. 628-634, 2013.

KALITA, E. et al. High quality fluorescent cellulose nanofibers from endemic rice husk: isolation and characterization. **Carbohydrate polymers**, v. 122, p. 308-313, 2015.

KUMAR, A. et al. Characterization of cellulose nanocrystals produced by acid-hydrolysis from sugarcane bagasse as agro-waste. **Journal of Materials Physics and Chemistry**, v. 2, n. 1, p. 1-8, 2014.

LEÃO, R. M. **Análise Ambiental e Técnica para a Obtenção de Nanocristais de Celulose de Bagaço da Cana-de-Açúcar Aplicados em Nanocompósitos.** Tese de Doutorado em Ciências Mecânicas, Publicação ENM. DM - 38/2016. Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília - DF, 194p, 2016.

LEE, H.V; HAMID, S.B.A; ZAIN, S.K. Conversion of Lignocellulosic Biomass to Nanocellulose: Structure and Chemical Process. **The Scientific World Journal.** v. 2014, 20 p., Aug. 2014.

LENGOWSKI, E. C. et al. Avaliação de métodos de obtenção de celulose com diferentes graus de cristalinidade. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 41, n. 98, p. 185-194, jun. 2013.

MANDAL A.; CHAKRABARTY, D. Isolation of nanocellulose from waste sugarcane bagasse (SCB) and its characterization. **Carbohydrate Polymers.** v. 86, p. 1291–1299, 2011.

MARINELLI, A.L; et al. Desenvolvimento de Compósitos Poliméricos com Fibras Vegetais Naturais da Biodiversidade: Uma Contribuição para a Sustentabilidade Amazônica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, nº 2, p. 92-99, 2008.

MOHANTY A. K.; MISRA M.; DRZA L. T. Sustainable Bio-Composites from Renewable Resources: Opportunities and Challenges in the Green Materials World. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 10, n. 1/2, Abr. 2002.

NASCIMENTO, P. H. A. et al. Branqueamento de casca de arroz utilizando peróxido de hidrogênio em meio alcalino. **Biochemistry and Biotechnology Reports**, v.2, n.3, p.166-169, 2013.

NUNES, T. F.G. **Produção, Caracterização e Aplicação de Nanofibras de Celulose**. 104f. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra, Coimbra, 2014.

OGEDA, T. L.; PETRI, D. F.S. Hidrólise enzimática de biomassa. **Química nova**, v. 33, n. 7, p. 1549-1558, 2010.

ROSA, M. F. et. al. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. **Carbohydrate Polymers**, vol. 81, pp. 83–92, 2010.

SAVIGNON, L. T.; GONCALVES, V. D.L. **Estudo da viabilidade técnica e econômica da produção de nanocelulose**. 81f. 2016. Trabalho (Conclusão de Curso) – Departamento de Engenharia Química e de Petróleo – Universidade Federal Fluminense, Niterói – RJ, 2016.

SEGAL, L.G.J.M.A. et al. 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, 1959.

SILVA, R.; et al. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v. 32, nº. 3, p. 661-671, 2009.

SILVA, D. L.. **Influência da adição de nanocristais e nanofibrilas de celulose extraídas de bagaço de cana-de-açúcar nas propriedades de embalagens biodegradáveis ativas à base de pectina**. 168f. 2016. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2016.

SILVÉRIO, H. A. et al. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from corncob for application as reinforcing agent in nanocomposites. **Industrial Crops and Products**, Uberlândia, v. 44, p. 427-436, out. 2013.

SIMPLICIO, E.D.S. **Isolamento de nanofibras de celulose de bagaço de cana-de-açúcar e engaos de dendê obtidas por hidrólise enzimática**. 141f. 2017. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2017.

SOFLA, M.R.K; et al. A comparison of cellulose nanocrystals and cellulose nanofibres extracted from bagasse using acid and ball milling methods. **Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology**, v. 7, n. 3, Jul. 2016.

SONESSO, M. F.C. **OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE A PARTIR DE ALGODÃO CRU E POLPA KRAFT**. 110f. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

TAIPINA, M.D.O. **Nanocristais de celulose: obtenção, caracterização e modificação de superfície**. 115f. 2012. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Unicamp, São Paulo, 2012.

TEIXEIRA, E.D.M. et al. Sugarcane bagasse whiskers: extraction and characterizations. **Industrial Crops and Products**, v. 33, n. 1, p. 63-66, 2011.

TEODORO, K.B.R et al. Whiskers de fibra de sisal obtidos sob diferentes condições de hidrólise ácida: efeito do tempo e da temperatura de extração. **Polímeros**, v. 21, n. 4, p. 280-285, 2011.

TOLEDO, A.M.N.; SOARES, L.A.S. Bionanopartículas: Principais Aspectos E Aplicações da Matéria Orgânica em Escala Nanométrica. **HOLOS**, v. 1, p. 340-349, 2016.

TOLLER, A. B.; SCHIMDT, C. A. Excipientes à base de celulose e lactose para compressão direta. **Disciplinarum Scientia**. v. 6, n. 1, p. 61-80, 2016.

VESTENA, M. et al. Isolation of whiskers from natural sources and their dispersed in a non-aqueous medium. **Polímeros**, v. 26, n. 4, p. 327-335, 2016.

VIEIRA, D. **Obtenção e caracterização de nanocelulose a partir de fibras de *Chorisia speciosa* St. Hil.** 60f. 2015. Trabalho de Graduação em Engenharia de Materiais – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2015.