

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DIRETORIA DE GRADUAÇÃO E EDUCAÇÃO PROFISSIONAL  
COORDENAÇÃO DO CURSO DE TECNOLOGIA EM PROCESSOS QUÍMICOS

ALEXSANDRA BEATRIZ BOZA

**OBTENÇÃO DE CELULOSE A PARTIR DE BIOMASSA VEGETAL E RESÍDUOS  
INDUSTRIAIS PARA POSTERIOR CONVERSÃO A NANOCELULOSE**

TOLEDO, PR  
2019

ALEXSANDRA BEATRIZ BOZA

**OBTENÇÃO DE CELULOSE A PARTIR DE BIOMASSA VEGETAL E RESÍDUOS  
INDUSTRIAIS PARA POSTERIOR CONVERSÃO A NANOCELULOSE**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Coordenação do Curso Superior de Tecnologia em Processos Químicos (COPEQ) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, câmpus Toledo, como requisito parcial para obtenção do título de Tecnólogo em Processos Químicos.

Orientador (a): Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>ª</sup>. Kelen M. F. Rossi de Aguiar

TOLEDO, PR  
2019

ALEXSANDRA BEATRIZ BOZA

**OBTENÇÃO DE CELULOSE A PARTIR DE BIOMASSA VEGETAL DE  
RESÍDUOS INDUSTRIAIS PARA POSTERIOR CONVERSÃO EM  
NANOCELULOSE**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Coordenação do curso de Tecnologia em Processos Químicos da UTFPR, câmpus Toledo, como parte das exigências para obtenção do título de Tecnólogo em Processos Químicos.

Aprovado em \_\_\_\_, de \_\_\_\_\_ de 20\_\_.

Banca examinadora

---

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>. Kelen M. F. Rossi de Aguiar  
UTFPR, câmpus Toledo  
Orientadora

---

Dr<sup>a</sup> Danielle Camargo  
UTFPR, câmpus Toledo  
Avaliador

---

Prof<sup>o</sup> Dr<sup>o</sup> Sidney Nascimento Do Carmo  
UTFPR, câmpus Toledo  
Avaliador

OBS: A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso de Tecnologia em Processos Químicos.

## **Agradecimentos**

Agradeço primeiramente a Deus pela vida e sabedoria, por poder levantar todos os dias com saúde, poder trabalhar estudar e correr atrás dos meus sonhos.

Agradeço imensamente aos amores da minha vida, meu esposo Edson ao meu filho Luiz Felipe e minha filhinha Melissa Rafaella, pelas horas que estive ausente para dedicar-me aos estudos, pela intensa ajuda, pela paciência, compreensão e companheirismo nos momentos difíceis.

Agradeço ao meu irmão Carmelo Agenor Boza pelo apoio, incentivo e ajuda com a parte das tecnologias da computação.

A todos familiares, principalmente minha sogra Iracema e meu sogro Belarmino que nunca mediram esforços para proporcionar uma vida melhor para minha família e sempre estiveram ao nosso lado oferecendo apoio e incentivo.

Agradeço profundamente a minha orientadora professora Dra. Kelen M. F. Rossi de Aguiar, por todo apoio, incentivo, confiança e compressão. Agradeço pelos seus ensinamentos diários e pela amizade.

Agradeço ao meu amigo Allan Gonçalves que desde o 1º semestre sempre esteve junto nas realizações dos trabalhos e estudos, e que de alguma forma contribuindo para o fortalecimento da ideia de chegar ao fim da graduação.

A todos os colegas que de alguma forma contribuíram para a realização e conclusão do curso, sendo através de uma palavra de conforto, ou através de resoluções de atividades.

Agradeço também a técnica de laboratório Danielle Camargo pela ajuda constante com as metodologias aplicadas.

A todos os professores que se dedicaram e não mediram esforços para nos ensinar, repassando seus conhecimentos, respeitando a cada um na sua dificuldade, tirando nossas dúvidas e sempre nos incentivando e dando forças para continuar.

## Resumo

As fibras vegetais são materiais lignocelulósicos as quais podem ser extraídas de fontes naturais ou resíduos industriais, como cascas e palhas, tendo na sua composição principalmente a celulose, hemicelulose e lignina, além de pequenas quantidades de minerais. A celulose e suas modificações têm sido amplamente utilizada em vários setores da indústria, como o de alimentos, o farmacêutico, de materiais e nanotecnologia. Este trabalho teve por objetivo extrair fibras de celulose, a partir de biomassa vegetal e resíduos industriais, como a palha de azevém perene, o resíduo de semente de acerola e o mesocarpo da palha de palma, seguido do isolamento da nanocelulose, além de modificação química com anidrido maleico e suas caracterizações química e morfológica. Para a extração da celulose, processos de hidrólise básica e ácida e branqueamento foram empregados. Os produtos obtidos após os processamentos, como a celulose e nanocelulose e suas versões modificadas foram avaliados e caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), Difração de Raios-X (DRX), Análise Termogravimétrica (TGA) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Nos espectros de infravermelho observou-se bandas referentes às ligações características da celulose, como grupos O-H ( $3400$  a  $3300\text{ cm}^{-1}$ ), C-H ( $2904\text{ cm}^{-1}$ ), e das ligações glicosídicas (C-O-C) da ligação  $\beta$ -1,4 ( $800$ - $1100\text{ cm}^{-1}$ ). Na imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) da nanocelulose purificada uma morfologia na forma de agulhas é observada, com espessura na ordem de  $10$  a  $20\text{ nm}$ . Os resultados de DRX apresentaram picos de difração característicos da celulose, conforme a literatura, por volta de  $16^\circ$  e  $22^\circ$ , confirmando assim os resultados obtidos na análise de infravermelho. Os resultados de análise termogravimétrica apresentaram um evento térmico principal, característico de celulose, em aproximadamente  $340\text{ }^\circ\text{C}$ . Os resultados deste estudo mostraram que a extração da celulose e da nanocelulose a partir de biomassa, foi de fácil execução e reprodutibilidade, e com apelo ambiental.

Palavras-chave: Nanocelulose; Biomassa; Nanotecnologia; modificação.

## Abstract

Vegetable fibers are lignocellulosic materials and can be extracted from natural sources or industrial waste, such as peels and straws, having in its composition mainly cellulose, hemicellulose and lignin, as well as small amounts of minerals. Cellulose and its modifications have been widely used in various industry sectors, such as food, pharmaceutical, materials and nanotechnology. This work aimed to extract cellulose fibers from plant biomass and industrial residues such as perennial ryegrass straw, acerola seed residue and oil palm mesocarp fiber, followed by the isolation of nanocellulose, in addition to chemical modification with maleic anhydride and its chemical and morphological characterizations. For cellulose extraction, basic and acid hydrolysis and bleaching processes were employed. Products obtained after processing such as cellulose and nanocellulose and their modified versions were evaluated and characterized by infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA) and Transmission Electron Microscopy (TEM). In the infrared spectra, bands referring to cellulose characteristic bonds were observed, such as O-H ( $3400$  to  $3300\text{ cm}^{-1}$ ), C-H ( $2904\text{ cm}^{-1}$ ), and  $\beta$ -1,4 (C-O) glycosidic bonds (C-O-C) groups ( $800$ - $1100\text{ cm}^{-1}$ ). In the TEM image of the purified nanocellulose a needle-shaped morphology was observed, with a thickness in the order of 10 to 20 nm. The XRD results showed characteristic diffraction peaks of cellulose, according to the literature, around  $16^\circ$  and  $22^\circ$ , thus confirming the results obtained in the infrared analysis. The thermogravimetric analysis results showed a main thermal event, characteristic of cellulose, at approximately  $340^\circ\text{C}$ . The results of this study showed that the extraction of cellulose and nanocellulose from biomass was easy to perform and reproducible, and environmental appeal.

Keywords: Nanocellulose; Biomass; Nanotechnology; Modification.

## Lista de ilustrações

Figura 1 - Representação da estrutura da D-glicose e cadeia linearizada de celulose.....	17
Figura 2 - Representação da remoção da fase amorfa da microfibrila de celulose, dando origem aos nanocristais de celulose.....	20
Figura 3 - Modificação química da celulose por reação de esterificação por anidrido maleico e formação dos isômeros maleato e fumarato.....	21
Figura 4 - Imagem da palha de azevem.....	22
Figura 5 - Imagem da palha de palma.....	23
Figura 6 - Imagem da semente de acerola triturada.....	24
Figura 7 - Espectro de infravermelho da fibra de celulose branqueada da palha de azevem, obtida através da metodologia 1 com extração em Soxhlet e refluxo.....	30
Figura 8 - Espectro de infravermelho da fibra de celulose branqueada da palha de azevem, palha de palma e do resíduo de semente de acerola.....	31
Figura 9 - Espectros de (FTIR) das fibras de celulosas branqueadas a, b e c, juntamente com a (CNC) obtida após tratamento ácido.....	33
Figura 10 - Espectros de (FTIR) das fibras de celulosas e CNC a, b e c, juntamente com celulose e CNC após tratamento com anidrido maleico (AM).....	33
Figura 11 - Espectros de (FTIR) anidrido maleico (AM).....	34
Figura 12 - Difractogramas da celulose obtida a partir da palha do azevem, da palma e da semente de acerola.....	36
Figura 13 - Curvas de TGA e DTG das amostras de celulose, celulose modificada AM, CNC e CNC modificado AM: a) representação da curva de perda de massa, b) representação da primeira derivada da curva de perda de massa, com ajuste Savitzky-Golay (35 points, 2° Polynomial Order).....	38
Figura 14 - Imagem de microscopia eletrônica de transmissão da conversão da celulose obtida, em nanocelulose.....	40
Figura 15 - Imagem digital dos CNC de palha de azevem.....	40
Figura 16 - Rendimento percentual.....	41



## Lista de tabelas

Tabela 1 – Índice de cristalinidade empírica-LOI.....	33
Tabela 2 – Valores de cristalinidade por DRX.....	35
Tabela 3 – Dados obtidos da curva TGA e DTG.....	37
Tabela 4 – Valores de massa e porcentagem.....	39

## Lista de abreviaturas e siglas

AM	Anidrido maleico
CBPF	Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
CN	Nanocelulose
CC	Cristais de celulose
CNC	Nanocristais de celulose
CNF	Nanofibrilas de celulose
DRX	Difração de raio x
DTG	Primeira derivada da curva de perda de massa
FTIR	Espectroscopia de infravermelho
MET	Microscopia de transmissão eletrônica
TGA	Análise termogravimétrica
T <sub>endset</sub>	Temperatura de início de perda de massa
T <sub>onset</sub>	Temperatura final de perda de massa
T <sub>max</sub>	Temperatura máxima de perda de massa
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
LOI	Índice de cristalinidade empírica

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>12</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>14</b>
2.1 OBJETIVO GERAL.....	14
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	14
<b>3. JUSTIFICATIVA .....</b>	<b>15</b>
<b>4. REVISÃO DE LITERATURA.....</b>	<b>16</b>
4.1 FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS.....	16
4.1.1 Celulose .....	17
4.1.2 Aplicação da celulose .....	18
4.2 NANOCELULOSE .....	19
4.2.1 Modificação da celulose e nanocelulose .....	20
4.3 MATÉRIAS PRIMAS.....	22
4.3.1 Azevém perene .....	22
4.3.2 Mesocarpo de palma.....	23
4.3.3 Semente de acerola .....	24
<b>5. MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>25</b>
5.1 MATERIAIS .....	25
5.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL .....	25
5.2.1 Extração da celulose .....	25
5.2.2 Extração dos nanocristais de celulose .....	26
5.2.3 Modificação química dos nanocristais de celulose e da celulose.....	27
5.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO .....	27
5.3.1 Grupos funcionais.....	27
5.3.2 Cristalinidade por análise de difração de Raios-X (DRX).....	27
5.3.3 Análise Termogravimétrica (TGA) .....	28
5.3.4 Morfologia.....	28
5.3.5 Rendimento percentual.....	28
<b>6. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>30</b>
<b>7. CONCLUSÃO.....</b>	<b>43</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>44</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos a biomassa vegetal vem sendo muito estudada e utilizada como fonte de biorrefinamento, e conseqüentemente tomando grandes proporções no quesito inovação tecnológica. Um de seus usos está na extração de materiais lignocelulósicos para aplicações em sistemas mais sustentáveis, como por exemplo na produção de compósitos e novos polímeros (DAMASCENO, 2016). A celulose e suas modificações têm sido amplamente utilizadas em vários setores da indústria, como o de alimentos, o farmacêutico, de materiais e nanotecnologia.

Materiais lignocelulósicos, como as fibras vegetais, podem ser extraídas de fontes naturais ou resíduos industriais, como cascas e palhas, tendo na sua composição principalmente a celulose, a hemicelulose, a lignina, além de pequenas quantidades de minerais. Uma das estruturas mais importante na biomassa vegetal é a celulose; uma estrutura polimérica hidrofílica, cristalina e de fácil modificação química (BRUM *et. al.*, 2012; SILVA *et. al.*, 2009).

A possibilidade de produzir novos materiais a partir de materiais celulósicos, provenientes da biomassa resultante de resíduos agroindustriais, tem despertado atenção de muitos pesquisadores e indústrias de pequeno e grande porte. Esses resíduos são matérias-primas renováveis de baixo custo e sua reutilização contribui para a diminuição do impacto ambiental (DAMASCENO, 2016; BRUM *et. al.*, 2012). Alguns usos da celulose e seus derivados estão na produção de nanocompósitos com nanocristais de celulose CNC, hidrogéis para adsorção de metais, corantes, curativos, entre outros (TEOW *et. al.*, 2018; CAPANEMA *et. al.*, 2018).

Diante dos estudos e pesquisas realizadas e voltadas para a inovação de usos de materiais lignocelulósicos, o que mais se destaca é o aproveitamento de fibras de fontes vegetais para a obtenção de celulose e conversão em nanocelulose (CN). As regiões cristalinas das fibras celulósicas podem ser isoladas através da hidrólise ácida, e estas são conhecidas como nanocristais de celulose (CNC) e denominado também na literatura como nanofibras de celulose (CNF), ou cristais de celulose (CC). Isso se deve às suas características físicas como a rigidez, a espessura ou comprimento nanométricos e na forma de agulhas. Os nanocristais de celulose são regiões que se obtém sob condições controladas, o que permite a formação de cristais individuais de alta pureza e sua estrutura ordenada pode conferir resistência mecânica em alguns materiais (SONESSO *et. al.*, 2011).

Segundo Damasio (2015), a nanocelulose disposta como CNF e CNC são biopolímeros que tem características específicas tais como rigidez, transparência, biocompatibilidade e biodegradabilidade, esses podem ser obtidos a partir dos mais diversos materiais lignocelulósicos, através de uma fonte de origem natural ou como resíduos industriais, os quais permitem a sua aplicação na formulação de uma série de produtos.

Desta maneira, a abordagem do conhecimento tanto das estruturas lignocelulósicas, bem como a estrutura nanocelulósica e seu comportamento físico-químico, tem grande importância uma vez que se tem a expectativa de que esses nanomateriais tenham como benefício o aprimoramento e descoberta de novas formulações para produção e utilização em biopolímeros, e que permitam a adição de produtos e modificação química (DAMASIO, 2015).

A lignina constituinte da estrutura de materiais lignocelulósicos, tem sido reportada por alguns autores como material estabilizante para plásticos e borrachas, atuando como antioxidante, retardando a foto-oxidação de alguns tipos de materiais quando expostos a radiação Ultra-violeta (KLEMM *et. al.*, 2005). As ligninas podem ser consideradas moléculas complexas, e tem em sua formação alguns grupamentos alifáticos e aromáticos. É um material hidrofóbico, altamente ramificado, podendo conter ou não grupos hidroxila e metoxila como substituintes do grupo fenil (SILVA *et. al.*, 2009; CRUZ *et. al.*, 2010).

A lignina confere rigidez e resistência à parede celular de materiais de origem vegetal e age como um agente permanente de ligação entre as células, gerando uma estrutura resistente. É encontrada principalmente em plantas, porém sua constituição não é a mesma em todas elas. Sendo assim, segundo o autor, elas podem ser classificadas como, ligninas de madeiras duras, ou angiospermas, ligninas de madeiras moles, ou gimnospermas. (CRUZ *et. al.*, 2010).

Tendo em vista o considerável aumento na pesquisa, inovação tecnológica e desenvolvimento de produtos na última década em todo o mundo, este trabalho visa a extração, caracterização e modificação de celulose, reutilizando resíduos industriais e biomassa vegetal de baixo custo como fonte deste polímero natural tão importante e que apresenta uma infinidade de aplicações, como por exemplo, revestimentos, filmes, membranas, materiais de construção, produtos farmacêuticos e alimentos (SILVA *et. al.*, 2009). Além de que, o estudo sobre materiais inovadores a base de celulose se torna cada vez mais atraente aos olhos da nanotecnologia.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

A proposta deste trabalho é a obtenção de celulose proveniente de biomassa vegetal a partir de resíduos industriais e fontes vegetais, tais como fibra do mesocarpo de palma, semente de acerola e palha de azevém.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Comparar duas diferentes metodologias de extração de celulose;
- Caracterizar a celulose obtida;
- Converter celulose em nanocelulose;
- Avaliar a possibilidade de modificação química das superfícies de celulose e nanocelulose;
- Caracterizar a modificação química com anidrido maleico;

### 3. JUSTIFICATIVA

Nos últimos anos o conceito de reaproveitamento de biomassa vem sendo muito abordado no setor de pesquisas e conseqüentemente tomando grandes proporções com a inovação tecnológica. Uma das possibilidades é a extração de materiais lignocelulósicos para aplicações modernas em sistemas mais sustentáveis. Resíduos de biomassa são matérias-primas renováveis de baixo custo e sua utilização possibilita o aumento da renda das indústrias geradoras de resíduos, a agregação de valores aos resíduos, e a diminuição do impacto ambiental com a vantagem de os materiais produzidos serem biocompatíveis e conseqüentemente biodegradáveis.

Uma das estruturas importantes existente nas biomassas e em resíduos industriais de origem vegetal é a celulose, matéria-prima com características polimérica, com estrutura e propriedades de grande interesse para setores que almejam a sustentabilidade, onde é possível a realização de modificação química em suas superfícies, devida suas características, fibrosa amorfa e cristalina. Nesse sentido, materiais a base de celulose podem ser utilizados em variados setores da indústria, como materiais inovadores a base de celulose para revestimentos, filmes, membranas, alimentos, produtos farmacêuticos, materiais de construção, automobilística e de nanotecnologia.

Para tanto, devido à grande procura por matérias-primas com menor custo e ambientalmente sustentáveis é necessária a realização de pesquisas para comprovar esse efeito nos mais diversos tipos de materiais e aplicações. A ciência e a tecnologia vêm trabalhando para reduzir, cada vez mais, os danos ao meio ambiente e à saúde da população buscando aperfeiçoar a síntese de novos materiais seguindo como base o conceito da Química Verde, ou seja, a geração de produtos e substâncias que não são nocivas à saúde e ao meio ambiente.

## 4. REVISÃO DE LITERATURA

### 4.1 FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS

A utilização de fibras lignocelulósicas de origem vegetal na indústria em geral, é feita não somente para substituir recursos não-renováveis mas também possibilita seu uso na fabricação de produtos com estruturas mais leves e mais seguros, a qual possui excelentes propriedades físico-mecânicas, sendo comparadas às dos materiais a base de compósitos convencionais e, além de possuírem custos menores. As fibras de origem natural são menos aderentes e abrasivas que as fibras sintéticas usualmente utilizadas, causando assim menor impacto e diminuído o desgaste dos equipamentos na fabricação de produtos à base de fibras. Além de que, esses materiais são biocompatíveis e biodegradáveis, uma das características que tem grande importância para alguns componentes que, uma vez esgotado seu tempo de vida útil, esses podem ser facilmente descartados sem muita demanda de tratamento (SILVA *et. al.*, 2009; LYONS *et. al.*, 2013).

O aumento no interesse da demanda de desenvolvimento de processos e produtos que levam a um menor impacto ambiental tem estimulado a utilização de recursos naturais e renováveis. A grande demanda por novos materiais que atendam as especificações tecnológicas de qualidade e a legislação ambiental, tem priorizado o estudo de utilização de matérias-primas, processos e produtos amigáveis ao meio ambiente. Filmes biodegradáveis, feitos a partir de celulose vegetal quando empregados como materiais de embalagem podem impedir a migração de umidade, proteger os produtos durante seu transporte, evitando danos mecânicos e conservando sua integridade física (ANDRADE *et. al.*, 2016; KLEMM *et. al.*, 2005; CRUZ *et.al.*, 2010).

De acordo com Teodoro *et.al.*, (2014), nas fibras de origens vegetais as proporções de celulose, hemicelulose e lignina variam de acordo com a espécie e o conhecimento dessas proporções possibilitam a melhor seleção de matéria prima para a extração da celulose. As propriedades físicas das fibras lignocelulósicas são influenciadas pela estrutura química da celulose, como grau de polimerização, orientação molecular e a cristalinidade. Estas, por sua vez, estão relacionadas com origem e as condições de crescimento da planta como também pelos métodos de extração empregados (BRUM *et. al.*, 2012).

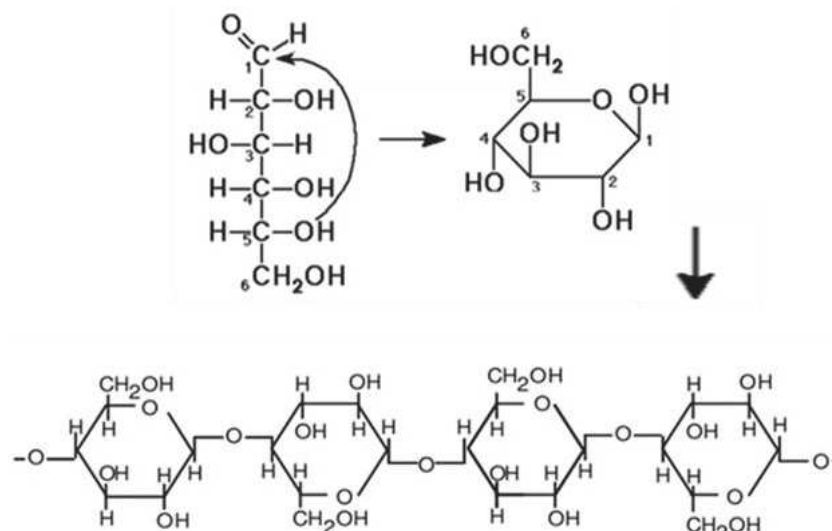
Segundo Morais *et. al.* (2016), dentre as pesquisas e tendências voltadas para usos de materiais lignocelulósicos, destaca-se o reaproveitamento de biomassa e de fibras vegetais para a obtenção de celulose e nanocelulose.



### 4.1.1 Celulose

Um assunto que tem chamado a atenção dos pesquisadores é a substituição de materiais poliméricos sintéticos tradicionalmente utilizado, por polímeros biodegradáveis, por ser uma das alternativas que podem reduzir problemas de sustentabilidade ambiental. Uma das estruturas mais importante presente na biomassa vegetal é a celulose, conhecida como carboidrato estrutural das plantas e matéria-prima polimérica de origem natural. “A celulose é um polissacarídeo linear de alto peso molecular, abundante e cuja estrutura é organizada em fibrilas, que são envolvidas por uma matriz de lignina e hemicelulose” (ROSA *et.al.*, 2009). Formada pela conexão repetida de D-glicose, unidas por ligações 1,4 – $\beta$ -D-glicose, sua estrutura está apresentada na Figura 1. A molécula de celulose possui múltiplas ligações de hidrogênio com os grupos hidroxila presentes nas cadeias de glicose, essas cadeias por sua vez são cadeias de estrutura rígida e linear, a qual é caracterizada por sua hidrofiliicidade, biodegradabilidade, ampla capacidade de modificação química e por sua característica fibrosa e cristalina (BRUM *et. al.*, 2012; SILVA *et. al.*, 2009).

Figura 1. Representação da estrutura da D-glicose e cadeia linearizada de celulose.



Fonte: Adaptada de Klemm *et. al.*, 2005.

A celulose é um dos materiais orgânicos mais abundantes existentes na terra. É o mais importante polímero orgânico, sendo encontrado principalmente nas paredes celulares, fazendo parte da estrutura fibrosa organizada. A forma mais comum de obtenção de celulose

é a partir de matérias primas da madeira. Porém, o uso dessa matéria-prima apresenta inconvenientes como o elevado custo de processamento industrial, o tempo necessário para o crescimento das árvores, além dos danos causados pelo desgaste ambiental (BRAZ *et.al.*, 2015).

De acordo com Andrade e colaboradores (2016), a utilização de fibras como reforço em materiais poliméricos teve início do século XX com a utilização de matriz de celulose em resinas fenólicas. Atualmente, a indústria de materiais poliméricos reforçados a base de fibras lignocelulósicas, é um negócio que tomou grandes proporções e movimentou a estabilidade financeira de alguns países a qual bilhões de dólares são investidos ao redor do mundo. O emprego de fibras vegetais em compósitos tem crescido muito nas últimas décadas pelas vantagens que este material oferece, como por exemplo: baixo custo, boa resistência mecânica, biodegradabilidade e ser proveniente de fontes renováveis de matéria-prima disponíveis em todo o mundo (ANDRADE *et. al.*, 2016).

A obtenção de celulose, a partir das mais diversas fontes de materiais lignocelulósicos de origem vegetal, envolve inúmeros processos os quais têm como principal objetivo a obtenção das fibras de celulose em sua forma isolada, dentre eles o principal processo utiliza técnicas de deslignificação sem destruição das fibras celulósicas.

#### 4.1.2 Aplicação da celulose

Nas últimas décadas tem crescido o interesse na substituição dos materiais convencionais por aqueles que têm menor impacto ambiental. As barreiras para o crescimento dessa área encontram-se, geralmente, no alto custo das pesquisas sobre as propriedades desses novos materiais. Na ciência dos materiais poliméricos e compósitos a utilização de componentes em escala nanométrica demonstra eficiência bastante abrangente, permitindo sua aplicação em diversas áreas, como por exemplo na utilização como reforço mecânico, melhoria das propriedades de barreira, entre outros (DE OLIVEIRA *et. al.*, 2014).

A celulose é um material orgânico biodegradável de grande importância no setor comercial, com estrutura polimérica hidrofílica, cristalina e de fácil modificação química, com larga aplicação em fios para a indústria de materiais poliméricos bem como nos setores têxtil, de filtros, filmes fotográficos transparentes, pigmentados, materiais plásticos, e nas mais variadas matérias primas para a fabricação de materiais para a indústria farmacêutica, entre outros (BRAZ *et.al.*, 2015). Alguns usos da celulose estão relatados na produção de

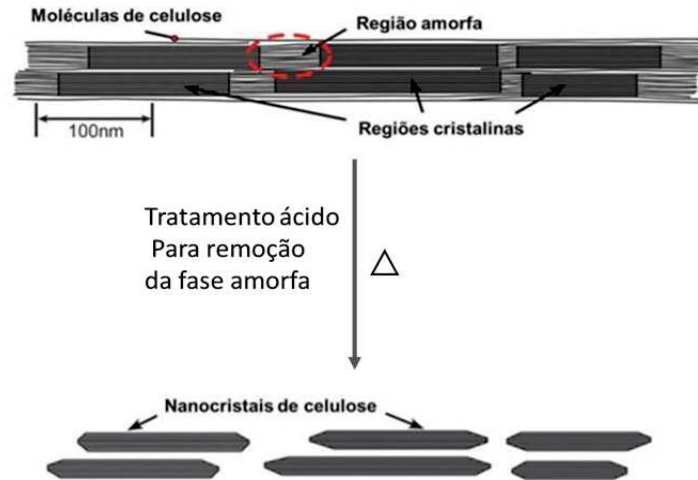
nanocompósitos com nanocristais (CNC) de celulose, hidrogéis para adsorção de metais, corantes, curativos, entre outros (TEOW *et. al.*, 2018; CAPANEMA *et. al.*, 2018).

Sendo assim, a obtenção de materiais oriundos de matéria-prima vegetal como as fibras lignocelulósicas tem como potencial de uso para reforço em nanocompósitos podendo ser uma alternativa viável e sustentável para a destinação e reaproveitamento de resíduos industriais como, sementes de acerola, mesocarpo de palha de palma, e biomassa de palha de azevém. A busca por novas fontes, visando o uso de subprodutos agropecuários chama a atenção para o fato de que no Brasil toneladas da biomassa são produzidas e descartadas como resíduo, sendo esse uma fonte rica em celulose. O aproveitamento de tais fibras lignocelulósicas é promissor no sentido de agregar maior valor a estes resíduos agroindustriais.

#### 4.2 NANOCELULOSE

A nanotecnologia vem sendo estudada há algum tempo, porém tem tomado grandes proporções somente nas últimas décadas e como consequência dessa inovação têm se desenvolvido alguns materiais e produtos de características interessantes visando aplicações industriais. Na literatura alguns autores reportam a nanocelulose como nanofibras, nanocristais (CNC) ou até mesmo como cristais de celulose. Esse material é visto com bons olhos por causa das suas características mecânicas sendo um excelente elemento de reforço para materiais como nanocompósitos. (MORAES *et.al.*, 2016). As moléculas de celulose são formadas por regiões amorfas e cristalinas, quando realizado tratamento ácido é possível a remoção da fase amorfa deixando apenas regiões cristalinas, onde ocorre a formação de estruturas cilíndricas em formato fino e alongado (agulhas), dando assim origem aos nanocristais, conforme demonstra a Figura 2. Contudo as nanofibras ou nanocristais de origem vegetal vêm se destacando fortemente principalmente pelas grandes inovações trazidas pela nanotecnologia (TEODORO *et. al.*, 2014). As aplicações da celulose nanofibrilada (CNF) e nanocristalina (CNC) em materiais compósitos têm despertado a atenção de pesquisadores e industrialistas por elas serem de alta disponibilidade na natureza e serem de baixa densidade, com alta resistência e rigidez (DAMASIO, 2015).

Figura 2. Representação da remoção da fase amorfa da microfibrila de celulose, dando origem aos nanocristais de celulose.



Fonte: Adaptada de MOON *et.al.*, 2011.

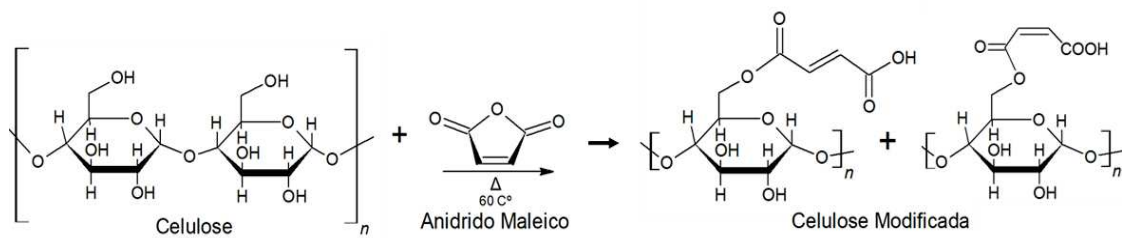
Os nanocristais de celulose são conjuntos cristalinos de fontes celulósicas. Estes podem ser obtidos através do processo de tratamento ácido, apresentando características de elevada rigidez, alta cristalinidade e tamanho nanométrico. Essas nanopartículas têm sido incorporadas como material de reforço em matrizes poliméricas, devida a sua característica em melhorar as propriedades mecânicas e térmicas, e ainda acrescentar algumas vantagens desejáveis quando inserida em matrizes de fontes renováveis, mesmo que em baixa concentração, pois resultam na formação de nanocompósitos com características biodegradáveis (MACHADO *et. al.*, 2012).

#### 4.2.1 Modificação da celulose e nanocelulose

Para a realização de modificações químicas, faz-se necessário o uso de algum tipo de substância química. Na reação química de modificação da celulose/nanocelulose, essa modificação ocorre através da incorporação de grupos funcionais específicos na superfície da matriz. Os nanocristais de celulose são bastante reativos pois estes possuem elevada área superficial e grupamentos hidroxila em sua superfície, e isso faz com que os tornem polares e incompatíveis com matrizes apolares, como por exemplo, o polietileno e o polipropileno (PARIZE *et. al.*, 2016 apud GANDINI, 2008)

Contudo, essas modificações têm sido muito vantajosas e vêm sendo amplamente estudadas a fim de melhorar a interação e afinidade das ligações químicas na região de interface na intenção de possibilitar uma melhor transferência de carga. Outra vantagem em realizar as modificações químicas é a abertura de um leque de possibilidades de incorporação da celulose/nanocelulose a outros materiais e minimizar a absorção de umidade. Alguns tipos de modificações superficial em fibras celulósicas já foram estudadas, as quais se destacam a mercerização, o tratamento com ácidos, com peróxido e anidrido maleico, entre outros (BELGACEN *et.al.*, 2005). O tipo de modificação química, uma vez que essa modifica significativamente as propriedades do material, deve ser pensada e escolhida dependendo do tipo de aplicação a qual se destina, sendo que a incorporação de grupos funcionais na superfície modifica modo como a celulose/nanocelulose interagem com o meio (EICHHORN, 2011). Na Figura 3, podemos observar a reação química pela modificação com anidrido maleico na molécula de celulose.

Figura 3. Modificação química da celulose por reação de esterificação por anidrido maleico e formação dos isômeros maleato e fumarato.



Fonte: Próprio autor.

Denominado como composto orgânico, o anidrido maleico tem como fórmula molecular C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Em seu estado puro é um sólido incolor ou branco com um odor aromático, com peso molecular de 98,06 g/mol. O anidrido maleico pode ser encontrado na aparência de cristais brancos escamosos, em forma de pó, semelhantes a agulhas, em forma de floco, semelhantes a pellets, em forma de bastão, em forma de grumos ou fundidos. Tem como ponto de fusão e ebulição 52,8 °C e 202,2 °C respectivamente, solúvel em álcool, éter e acetona (FISPQ ONU 2215, 2019).

Este composto é utilizado principalmente em indústrias de produção de resina de poliéster insaturado, resina alquídica, pesticida malation, e também uma importante matéria-prima para a produção de aditivos de tinta, aditivos de papel, plastificantes, ácido tartárico, ácido fumárico e tetrahydrofurano (FISPQ ONU 2215, 2019). Uma das aplicações importante

do anidrido maleico, é a utilização como agente modificante em matrizes poliméricas, com a intenção de induzir modificações nas superfícies e nas propriedades do material a qual é adicionado.

### 4.3 MATÉRIAS PRIMAS

#### 4.3.1 Azevém perene

O azevém, demonstrado na Figura 4, é considerado a mais importante forrageira do sul do país, onde o clima frio e temperado predomina. Apresenta boa rebrotação e alta ressemeadura natural, fácil aquisição e baixo custo de implantação. Seu porte chega a aproximadamente a 1 metro, se adapta ao frio e a ambientes com alta umidade, e tem baixíssima resistência ao calor (CARVALHO *et al.*, 2010). Utilizada para cobertura de solo nas entre safras no período do inverno e sua palha em forma e feno é utilizada na alimentação de animais leiteiros.

De acordo com o autor sua composição química apresenta aproximadamente 16,5% proteínas, 15,7% minerais, 31,9% fibras (celulose), 1,9% lignina (RODRIGUES *et al.*, 2002). O azevém é constituído por mais de 30% de fibras de celulose, um biopolímero presente na parede celular das plantas, constituído de anéis de anidrogucose, tendo ainda uma grande quantidade de grupos oxigenados e nitrogenados provenientes da quantidade de proteínas (DONINI *et al.*, 2010).

Figura 4. Imagem da palha de azevem.



Fonte: Próprio autor.

#### 4.3.2 Mesocarpo de palma

Atualmente o óleo de palma ou azeite de dendê está se tornando um dos principais óleos vegetal consumido no mundo, e vem tendo como consequência desta tendência um grande aumento neste setor da cadeia produtiva no Brasil. E isso vem acarretando um aumento significativo na produção de resíduos sólidos resultante da produção de óleo, pois para cada tonelada de óleo produzido há uma geração de aproximadamente de duas toneladas de biomassa lignocelulósica. Entre estes resíduos está a torta do mesocarpo, usado atualmente na combustão para geração de energia nas usinas de extração de óleo (DE OLIVEIRA, *et.al.*, 2016).

A torta do mesocarpo de palma, Figura 5, é um subproduto resultante do processo de prensagem dos frutos da palmeira, após os processos de trituração e extração do óleo, esse subproduto se torna um resíduo sólido altamente fibroso. Segundo Rodrigues *et.al.*, (2017), as fibras do mesocarpo de palma apresentam um teor de lignina de aproximadamente de 43,5%, 17,3% de celulose e 17,9% de hemicelulose.

Tendo em vista que podemos ter um aproveitamento mais nobre deste resíduo, propomos a extração da celulose desta biomassa, e posterior modificação através de tratamento ácido.

Figura 5. Imagem da palha de palma.



Fonte: Próprio autor.

### 4.3.3 Semente de acerola

Segundo Silva *et.al.*, (2014) o cultivo da planta aceroleira, a qual produz fruto denominado acerola, foi iniciada no Brasil por volta da década de 50. A cultura se adaptou bem às condições de climáticas tropicais e subtropicais do país, e assim propagando-se a quase todo o território nacional. Somente após a década de 80, a cultura teve grande crescimento de área cultivada para fins comerciais, impulsionada pela demanda do mercado interno e externo.

O fruto da acerola em sua superfície é liso de cor vermelha quando maduro, no seu interior é dividida em três gomos e apresenta três sementes, cada uma envolvida por um endocarpo reticulado e trilobado. As sementes são pequenas de tamanhos variáveis, proporcionais ao tamanho do fruto (COSTA, *et. al.* 2003).

Estima-se que cerca de 34,4 mil toneladas de acerola são processadas nas indústrias brasileiras por ano, o que equivale a 7,16 % do total de frutas colhidas no país. As acerolas processadas geram aproximadamente 18 mil toneladas de sucos e polpas por ano. O restante, bagaço, cascas e sementes, representam cerca de 15 à 41 % do volume total de toda a acerola processada (SILVA *et. al.*, 2014). As sementes provenientes do processamento de extração da polpa da acerola, demonstrada na Figura 6, são entregues a empresas de compostagem para produção de adubos orgânicos. Na literatura encontra-se dados de que a composição dos resíduos de acerola fica em torno de matéria seca 85,07%, Celulose 35,07%, Hemicelulose 17,17%, Lignina 20,11% (SILVA *et. al.*, 2014).

Figura 6. Imagem da semente de acerola triturada.



Fonte: Próprio autor.



## 5. MATERIAL E MÉTODOS

### 5.1 MATERIAIS

Como fonte para a extração da celulose, foram utilizadas as seguintes matérias-primas: azevém perene (*Lolium perenne*), bagaço de semente de acerola e fibra de mesocarpo de palma. As amostras foram moídas e peneiradas em tela de 1,0 mm para melhor uniformidade.

Os reagentes utilizados para a extração da celulose foram: clorofórmio ( $\text{CHCl}_3$ , 100%, Dinâmica), etanol ( $\text{EtOH}$ , 99,5%, Vetec), solução 3g/L de ácido etilenodiamino tetraacético (EDTA, P.A, Synth), solução 0,5 M de hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ , 98%, Dinâmica), solução hidróxido de sódio a 10% ( $\text{NaOH}$ , 98%, Dinâmica), hipoclorito de sódio diluído a 1% ( $\text{NaOCl}$ , 2%, Comercial), solução 2 M de ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ , 37%, Vetec) e água destilada.

A celulose extraída na etapa inicial foi posteriormente convertida em nanocelulose e realizada a modificação. Para isso, os seguintes reagentes foram utilizados: solução 60% v/v de ácido sulfúrico concentrado ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 95-98%, Synth) e anidrido maleico (MA, extra puro, Fisher Chemical).

### 5.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

#### 5.2.1 Extração da celulose

O protocolo inicial teve como base a metodologia adaptada de Lyons *et. al.* para a extração de celulose, esta foi chamada de metodologia 1 (LYONS, 2013). As seguintes etapas foram realizadas:

**1º etapa)** Extração da clorofila. 5 g de amostra foram levadas ao Soxhlet para extração com 300 mL de solução 2:1 de clorofórmio e etanol, durante 4 h em temperatura de aproximadamente 65° C. Após o tempo estimado as amostras foram retiradas, filtradas em papel filtro e lavadas com aproximadamente 1 L de água destilada. Após este processo as amostras foram secas em temperatura ambiente por aproximadamente 16 h.

**2º etapa)** Remoção de metais. Após a 1ª etapa as amostras foram refluxadas em 500 mL de solução de EDTA por 1 h em pH = 11. Após o tempo estipulado, as amostras foram novamente lavadas com água destilada para remoção total da solução.

**3º etapa)** Hidrólise básica. Nesta etapa as amostras foram refluxadas em 500 mL de solução de hidróxido de sódio por 1 h. Este procedimento foi realizado para complementação da total remoção de hemiceluloses, lignina e minerais. Após o tempo de 1 h, a amostra foi filtrada e lavada novamente, com alíquotas de água destilada até a total neutralização.

**4º etapa)** Branqueamento. Para esta etapa transferiu-se a amostra para um béquer com 500 mL de solução de NaOCl a 1%, e posteriormente aquecida a 90 °C por 1 h em pH ajustado para 5. Esta fase serviu para hidrolisar a lignina restante e realizar o branqueamento da celulose.

**5º etapa)** Hidrólise ácida. Nesta etapa a amostra foi aquecida a 90 °C em 500 mL de solução de ácido clorídrico (2M) por 1 h, para garantir que quaisquer minerais residuais, inclusive aqueles adicionados durante as etapas anteriores, foram removidos totalmente.

Uma segunda metodologia de extração de celulose foi realizada, denominada metodologia 2, esta foi proposta a fim de reduzir etapas e tempo de síntese bem como o uso de reagentes. Tal metodologia envolveu a deslignificação das amostras por temperatura e pressão em autoclave, onde 15g de matéria-prima foi adicionada em um Erlenmeyer, juntamente com 500 mL de solução de hidróxido de sódio na concentração de 10%. Após 1 h, em qual as amostras ficaram a temperatura de 120 °C e a pressão de 1 Kgf/cm<sup>2</sup>, essas foram filtradas e lavadas com água destilada por diversas vezes até a sua neutralização. As etapas subsequentes de branqueamento e hidrólise ácida seguiram o protocolo descrito anteriormente, seguindo a 4ª e 5ª etapa.

## 5.2.2 Extração dos nanocristais de celulose

A extração dos nanocristais de celulose (CNC) foi baseada na hidrólise ácida proposta por Orts *et.al.* (2005). Para isso, 5 g de celulose foi adicionada à 100 mL de solução de ácido sulfúrico (60% v/v) sob agitação vigorosa e constante por 90 min em banho de óleo a 45 °C. Após o tempo estimado, 500 mL de água deionizada gelada foi adicionada à suspensão a fim de interromper a reação e a suspensão resultante foi centrifugada (10 min a 4000 rpm). O sobrenadante ácido foi lavado com água destilada até a remoção total de ácido e ajuste de pH para 6 para descarte adequado. Após a neutralização, a suspensão foi ultrassonicada por imersão de ponteira em sonicador (Ultronique) por 3 minutos a 50 % de amplitude.

### 5.2.3 Modificação química dos nanocristais de celulose e da celulose

A reação de modificação química da celulose e dos nanocristais de celulose foi realizada através de reações de esterificação com anidrido maleico seguindo a metodologia descrita por Teodoro et. al., (2014), com o objetivo de obter insaturações nos grupamentos da superfície. Na realização do procedimento 3,0 g de celulose/nanocelulose foram adicionados à 20 g de anidrido maleico fundido (60 °C), deixando em aquecimento de banho maria e agitação por 30 min. Após o tempo determinado, o material resultante da reação foi mantido por 10 minutos em ultrassom por imersão de ponteira (Ultronique), operando a 20 % da amplitude máxima com micro ponteira. A mistura resultante da reação foi centrifugada (2500 rpm por 5 minutos) com sucessivas lavagens com água deionizada quente (60 °C) até a neutralidade (pH ~ 6) e em seguida, a suspensão aquosa resultante da modificação com anidrido maleico foi seca em estufa a 60 °C.

## 5.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

### 5.3.1 Grupos funcionais

As amostras das biomassas e das fibras da celulose, foram analisadas por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), em espectrofotômetro Perkin Elmer® (Frontier) localizado na central analítica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) campus Toledo, no qual foram avaliados os espectros das fibras lignocelulósicas. A técnica de FTIR foi utilizada para avaliar os grupos funcionais presentes, por meio de suas bandas de absorção vibracionais típicas da celulose. As medidas foram coletadas em modo refletância total atenuada (ATR), entre 4000 a 650  $\text{cm}^{-1}$ . Para cada amostra, 32 varreduras foram realizadas com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

### 5.3.2 Cristalinidade por análise de difração de Raios-X (DRX)

Esta técnica foi utilizada para avaliar a cristalinidade dos nanocristais de celulose e da celulose pura, na qual os átomos cristalinos fazem com que um feixe de raios X incidentes proporcionam a difração em direções específicas, na qual as posições médias dos átomos do cristal podem ser determinadas (LYONS, 2013). As amostras foram avaliadas no Centro

Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF, Rio de Janeiro), utilizando equipamento de difração PANalytical X-Per PRO e as condições de análise foram: 5-70 graus e passo de 0,02.

### 5.3.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

As amostras de celulose, celulose modificada, CNC e CNC modificados de azevém foram avaliadas por análise termogravimétrica. Esta análise fornece informações importantes e características sobre o comportamento de materiais diante de um aumento progressivo de temperatura (LYONS, 2013). Ou seja, técnica na qual a massa de uma substância é medida em função da temperatura, enquanto a mesma é submetida a uma programação controlada de temperatura. A análise foi realizada na Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) câmpus Medianeira, utilizando um analisador térmico simultâneo STA6000 PerkinElmer, onde cerca de 10 mg foram aquecidas da temperatura ambiente 25 °C até 800 °C a uma taxa de aquecimento 10 °C min<sup>-1</sup> sob atmosfera de nitrogênio a uma taxa de fluxo de 20 mL min<sup>-1</sup>.

### 5.3.4 Morfologia

A morfologia da celulose e nanocelulose obtida foi avaliada em um microscópio eletrônico de transmissão localizado no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF, Rio de Janeiro).

A microscopia eletrônica de transmissão é uma técnica primária para a visualização de nanopartículas, onde um feixe de elétrons atravessa a amostra, providenciando importantes informações sobre a morfologia da partícula, distribuição de tamanho e organização cristalina. O microscópio eletrônico de transmissão utilizado foi da marca JEOL 2100F, operando com tensão de aceleração de 200 kV e equipado com detector de energia dispersiva de raios-X (EDX) (Bruker), modo varredura (STEM) e resolução de 0,7 nm. Uma câmera CCD de 11 megapixels (GATAN Orius) foi usada para adquirir as imagens.

### 5.3.5 Rendimento percentual

Foi realizado o cálculo de rendimento percentual, para avaliar a viabilidade dos métodos de extração. O cálculo foi realizado pelo peso da massa seca das amostras puras em relação a massa seca de celulose branqueada obtida, conforme a equação 1. Tanto as amostras

in natura bem como as processadas foram submetidas ao mesmo tratamento térmico antes da pesagem, sendo essas, secas em estufa com circulação de ar a 60 °C por 48 horas.

Equação 1. Cálculo de rendimento percentual, massa seca.

$$\text{rendimento \%} = \frac{mf}{mi} * 100$$

Onde: *mf* é o peso da massa final; *mi* peso da massa inicial;

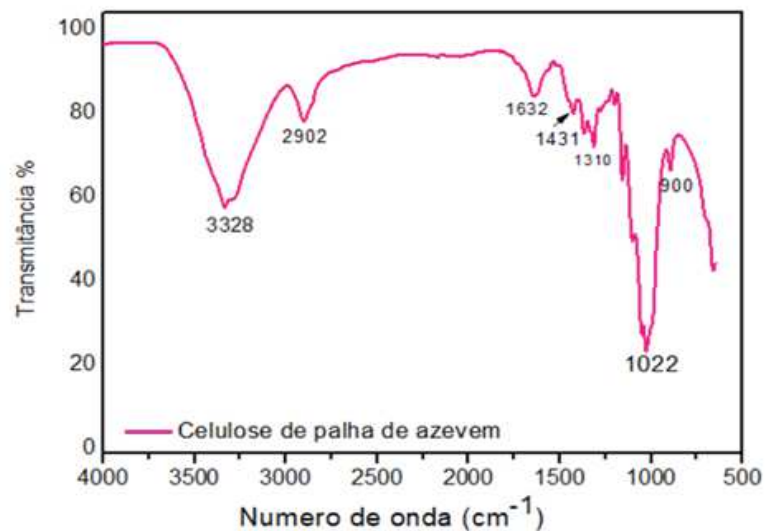
## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após realizados os processos de extração, conversão da celulose e modificação, os produtos obtidos foram encaminhados para a realização de análises instrumentais. Com os resultados dessas análises, foram então plotados os espectros, difratogramas e imagens.

A celulose, após os processamentos das metodologias 1 e 2, foi avaliada por espectroscopia no infravermelho (FTIR), e os resultados foram comparados entre si para avaliar a viabilidade das metodologias aplicadas e também comparado com a literatura para verificação de compatibilidade de bandas características de celulose. O espectro de infravermelho da celulose exibido na Figura 7, se refere a extração realizada pela metodologia 1, a qual foi avaliada somente a celulose da palha de azevem. Já a figura 8 demonstra o espectro de FTIR das celuloses obtidas através da metodologia 2.

As duas metodologias demonstram bandas características de celulose, na qual estão apresentados nas regiões de 3400 a 3300  $\text{cm}^{-1}$  (grupos O-H), 3000 a 2898  $\text{cm}^{-1}$  referem-se aos estiramentos  $\nu(\text{C-H})$  de grupos metílicos. A banda em 1620  $\text{cm}^{-1}$  foi atribuída à deformação axial de ligações C-O. As bandas entre 1435  $\text{cm}^{-1}$ , 1374 e 1310  $\text{cm}^{-1}$  foram atribuídas à deformações angular simétrica no plano e fora do plano de grupos  $\text{CH}_2$ . Na região de 1047 a 1015  $\text{cm}^{-1}$  (C-O-C) vibração de metoxila e da ligação  $\beta$ -1,4. A banda em 898  $\text{cm}^{-1}$  foi atribuída à deformação axial de ligações glicosídicas (C-O-C) da ligação  $\beta$ -1,4.

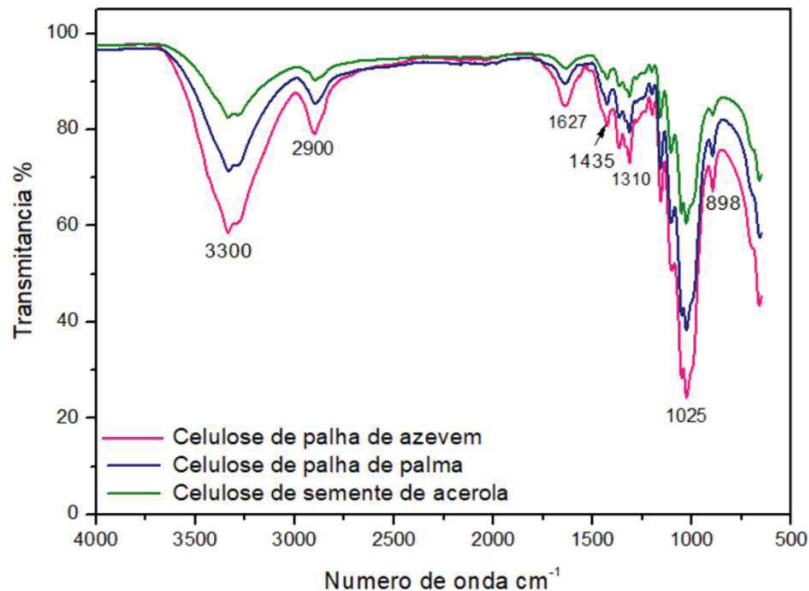
Figura 7. Espectro de infravermelho da fibra de celulose branqueada da palha de azevem, obtida através da metodologia 1 com extração em Soxhlet e refluxo.



Fonte: Próprio autor

Ao avaliar os resultados observou-se que a metodologia 2 obteve os mesmos resultados de FTIR que a metodologia 1, sendo assim optamos por seguir somente com os protocolos da metodologia 2 para as outras matérias primas (palha de palma e semente de acerola). Pois com o uso desta utiliza-se menos tempo de preparo, reduz a quantidade de equipamentos utilizados, e se faz menos uso de reagentes, viabilizando então o processo de extração da celulose.

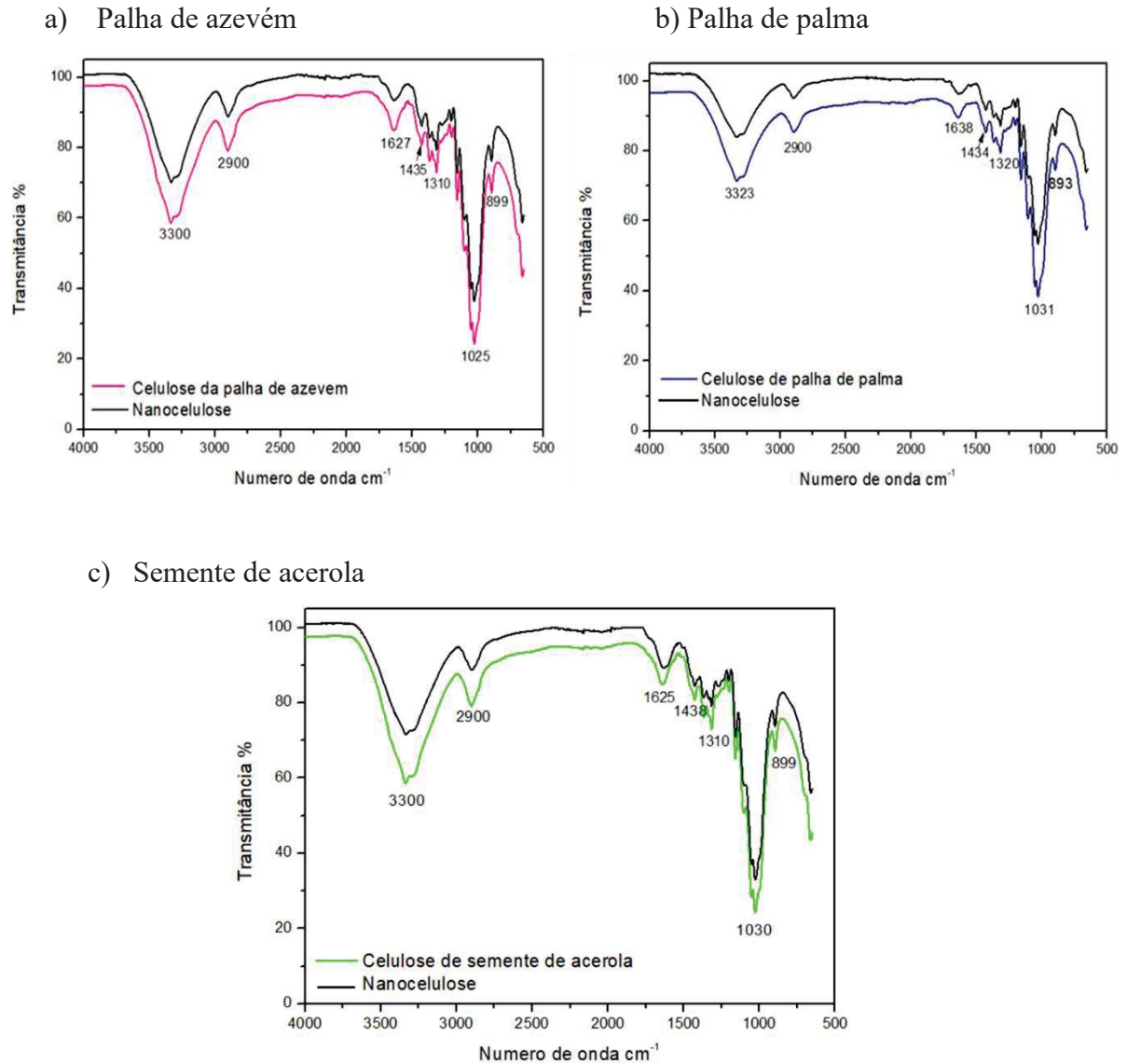
Figura 8. Espectro de infravermelho da fibra de celulose branqueada da palha de azevém, palha de palma e do resíduo de semente de acerola, obtida a partir da metodologia 2, com extração em autoclave.



Fonte: Próprio autor

Posteriormente ao processamento para obtenção da celulose, esta foi convertida a (CNC) através de tratamento ácido, esse por sua vez realizado com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  60% sob temperatura controlada. O produto obtido foi avaliado por espectroscopia de infravermelho (FTIR) e o espectro obtido está exibido na Figura 9. No espectro podemos observar que, o produto obtido após tratamento ácido, manteve as mesmas características da celulose, ou seja, o tratamento realizado não modificou a estrutura da molécula, mantendo as mesmas características celulósicas.

Figura 9. Espectros de (FTIR) das fibras de celuloses branqueadas a, b e c, juntamente com a (CNC) obtida após tratamento ácido.



Fonte: Próprio autor.

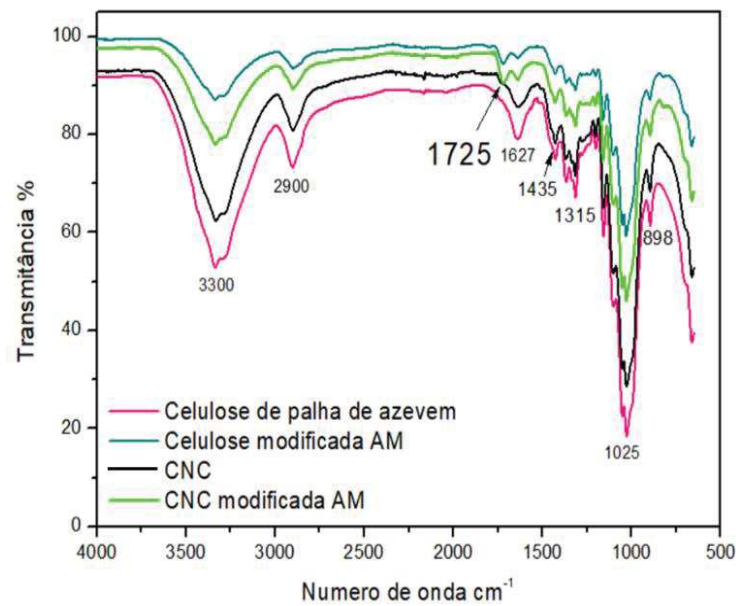
Após o processamento para obtenção da celulose e nanocelulose, as amostras foram submetidas a tratamento químico com anidrido maleico para modificação. Na figura 10, temos os espectros de FTIR, o qual demonstra que foi possível a realização da modificação da cadeia com anidrido maleico, pois novas bandas, essas características da esterificação por anidrido maleico. Podemos observar que todas as amostras apresentam espectros típicos de material celulósico, porém os espectros da celulose e da CNC modificadas observa-se uma banda na região de aproximadamente 1725 a 1720  $\text{cm}^{-1}$  a qual podemos atribuir ao



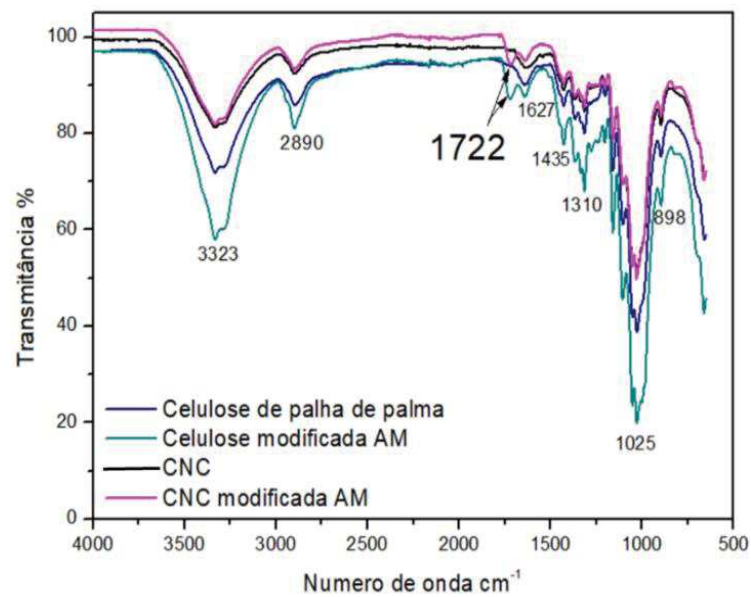
surgimento C=O de grupos éster e grupamento carboxílicos indicando assim a funcionalidade do anidrido maleico.

Figura 10. Espectros de (FTIR) das fibras de celuloses e CNC a, b e c, juntamente com celulose e CNC após tratamento com anidrido maleico (AM).

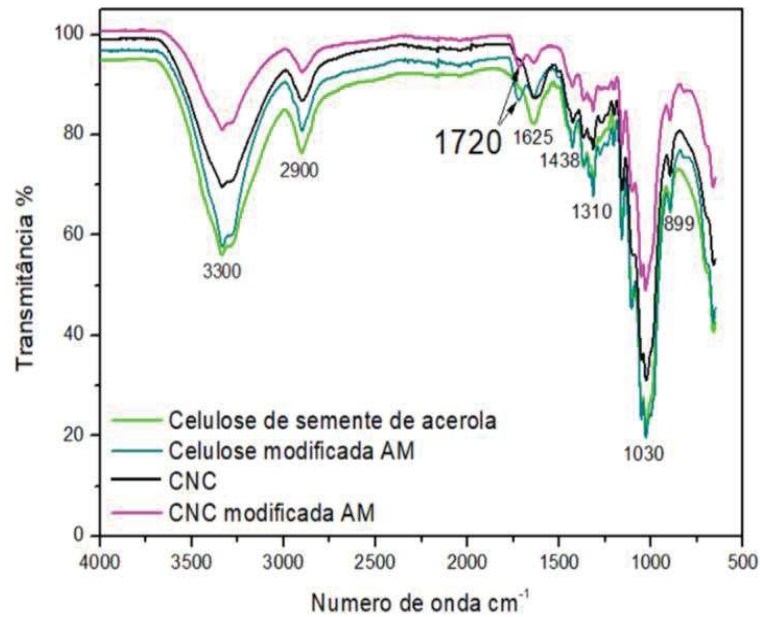
a) Palha de azevém



b) Palha de palma



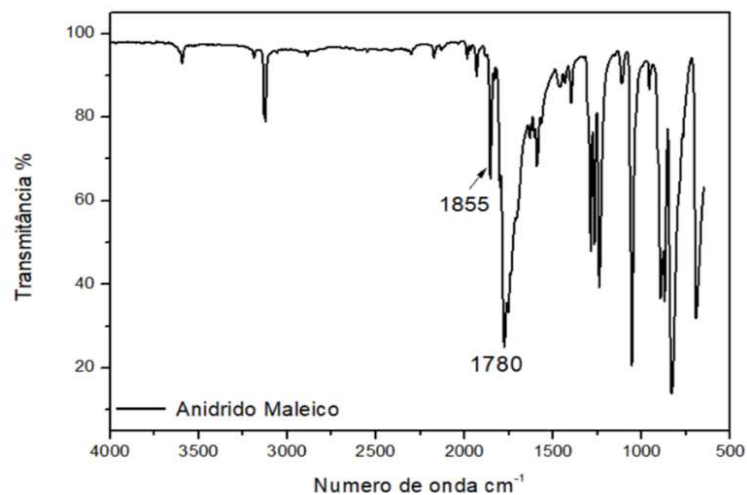
## c) Semente de acerola



Fonte: Próprio autor.

Contudo, podemos observar que nos espectros obtidos ocorre a ausência de bandas entre 1850 e 1800 cm<sup>-1</sup> características de anidridos, sugerindo a ausência de anidrido maleico livre, indicando que o processo de lavagem para a purificação da amostra foi efetivo. Na Figura 11, podemos observar as bandas características do anidrido maleico que surgem na região de 1855 e 1780 cm<sup>-1</sup> e uma banda harmônica da ligação C=O de grupos ésteres que aparece na região de 3400 cm<sup>-1</sup>.

Figura 11. Espectro de (FTIR) anidrido maleico (AM).



Fonte: Próprio autor.

Espectros de FTIR das amostras de celulose e CNCs foram utilizados para a determinação do índice de cristalinidade empírica, conforme mostra a Tabela 1. Poletto et. al., (2014), relaciona a banda que aparece na região de 1420-1430  $\text{cm}^{-1}$  com a fração da estrutura cristalina presente na celulose. A banda presente na região entre 898 a 900  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída à fração amorfa existente na celulose (POLETTO et. al., 2014, apud ÅKERHOLM et. a., 2004). Poletto et. al., (2014) ainda cita que Nelson et. al. (1964), propôs o índice de organização lateral (lateral order index LOI). Segundo ele, a proporção entre as bandas cristalinas 1420 a 1430  $\text{cm}^{-1}$  e amorfa 898 a 900  $\text{cm}^{-1}$  pode ser definida como um índice de cristalinidade empírica.

Para os cálculos de LOI, foi realizado tratamento dos dados dos espectros de FTIR proposto por Rambo et.al., (2015), sendo esse realizado pela segunda derivada e ajuste com Savitzky-Golay (31-35 pontos, polinômio de segunda ordem).

Tabela 1. Índice de cristalinidade empírica-LOI.

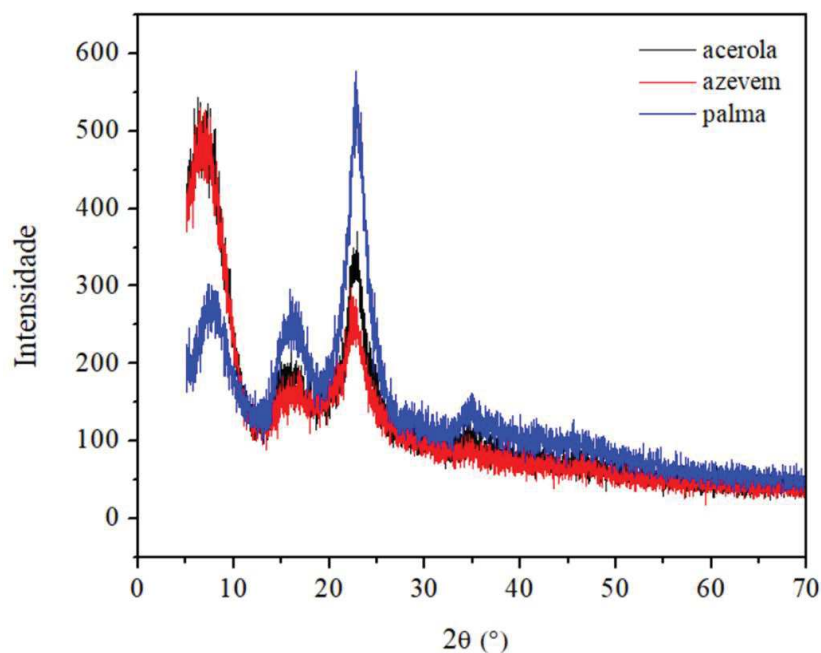
Amostra	$\chi^{\text{IV}}$	
	<i>A1420/A900 (Cristalinidade empírica - LOI)</i>	
Celulose palha de azevém	0,0025/0,0060	0,41
Celulose palha de azevém modificada AM	0,0042/0,0104	0,40
CNC palha de azevém	0,0043/0,0105	0,40
CNC palha de azevém modificado AM	0,0042/0,0107	0,39
Celulose palha de palma	0,0052/0,0090	0,56
Celulose palha de palma modificada AM	0,0063/0,0110	0,57
CNC palha de palma	0,0047/0,0123	0,38
CNC palha de palma modificado AM	0,0048/0,0122	0,39
Celulose semente de acerola	0,0032/0,0083	0,38
Celulose semente acerola modificada AM	0,0058/0,0175	0,33
CNC semente de acerola	0,0035/0,0109	0,32
CNC semente de acerola modificado AM	0,0047/0,0114	0,37

Com os resultados dos cálculos de cristalinidade empírica, podemos observar que a celulose de palma teve um índice cristalino superior as demais. Contudo este método de cálculo de cristalinidade por FTIR também é empírico, não substituindo o DRX.

A análise de difração de Raios-X (DRX) foi utilizada também para avaliar a cristalinidade da celulose. Os resultados mostram que os 3 tipos de matéria prima utilizados apresentaram picos de difração localizados em  $2\theta = 10, 16$  e  $22$  e  $34^\circ$ . O estudo dos perfis cristalinos, foram avaliados segundo o estudo cristalográfico de celulose citado por Klemm *et. al.*, (2005), onde observou-se que os picos encontrados nas regiões dos difratogramas da Figura 12, são típicos da celulose semicristalina são observados pra todas as amostras confirmando assim os resultados obtidos no infravermelho.

A partir da avaliação dos difratogramas foram realizados os cálculos de cristalinidade das amostras de celulose. Os cálculos de índice de cristalinidade relativa (Icr %) foram realizados através das análises dos picos dispostos nos difratogramas, a qual foi avaliado pela posição dos picos, sendo pico amorfo ( $I_{am}$ ) relacionada ao  $2\theta = 16^\circ$  e pico cristalino ( $I_{200}$ )  $2\theta = 22^\circ$ . De acordo com os resultados que foram exibidos na tabela 2, podemos observar que a celulose de palha de palma nos indica um índice de cristalinidade relativa mais elevada que as demais matérias primas.

Figura 12. Difratogramas da celulose obtida a partir da palha do azevém, da palma e da semente de acerola.



Fonte: Próprio autor

Tabela 2. Valores de cristalinidade por DRX.

Amostra	$I_{200}$	$I_{am}$	Icr (%)
Celulose palha de azevém	268	164	38,80
Celulose palha de palma	547	233	57,40
Celulose semente de acerola	341	183	46,36

$I_{200}$  = pico cristalino ;  $I_{am}$  pico amorfo

A análise de difração de Raios-X fora realizada somente para as amostras de celulose, pois, essas foram encaminhadas para o CBPF Rio de Janeiro, limitando assim o número de amostras analisadas.

A Figura 13, mostra as curvas termogravimétricas das amostras de celulose, celulose modificada AM, CNC e CNC modificado AM. Analisando as curvas termogravimétricas e a sua derivada (DTG) foi possível observar que todas as amostras apresentaram perfis semelhantes e característicos de celulose conforme visto na literatura.

O primeiro evento térmico de todas as amostras fora atribuído a perda de água superficial, ou seja, umidade da amostra. A temperatura de início de perda de massa ( $T_{onset}$ ) de todas as amostras foi determinada pela avaliação do início do primeiro decaimento da curva de perda de massa, Figura 13 a). A temperatura onde se tem a taxa de perda de massa máxima ( $T_{max}$ ) foi determinada pela primeira derivada da curva de perda de massa, conforme mostra a Figura 13 b). A Temperatura final de perda de massa ( $T_{endset}$ ) corresponde ao final do evento térmico principal, conforme Figura 13 a).

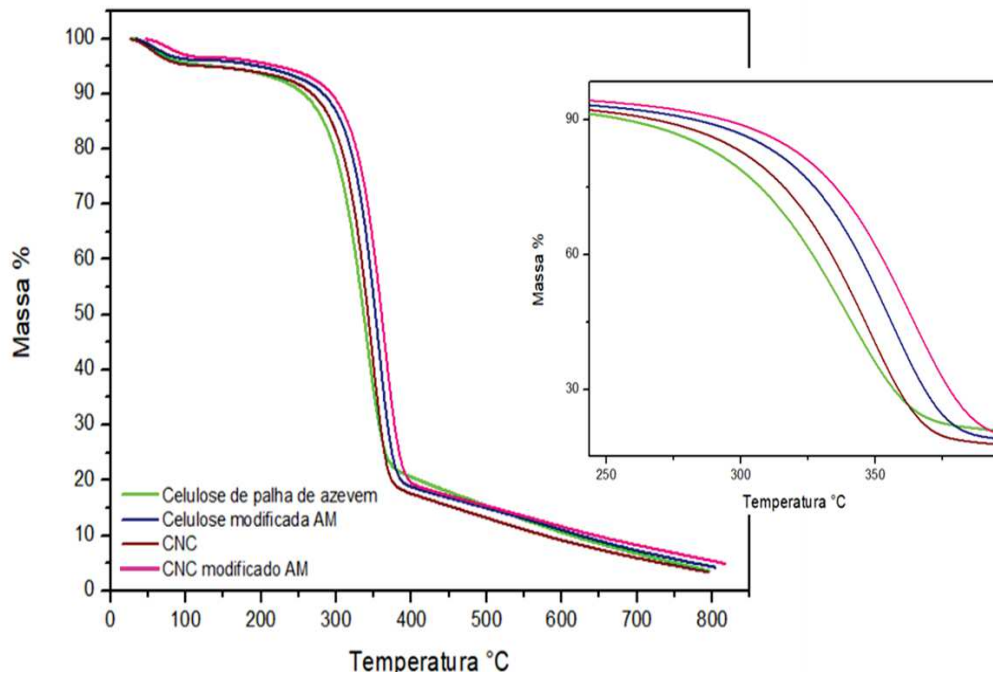
As amostras da fibra de celulose de azevém e celulose modificada AM, CNC e CNC modificada AM apresentaram um primeiro estágio de início de perda de massa entre 30 a 109 °C, que foram atribuídos a umidade. Damásio (2015), ao analisar CNC e CNF constatou que a perda de água superficial de suas amostras, ocorreram na faixa de 30 a 140 °C, isso faz com que, os resultados obtidos neste trabalho se tornem coerentes.

Os dados de início ( $T_{onset}$ ) e fim ( $T_{endset}$ ) de perda de massa, bem como o principal evento térmico que se refere a perda de massa máxima ( $T_{max}$ ) das amostras de celulose e celulose modificada AM, CNC e CNC modificado AM estão dispostas na Tabela 3. A determinação das temperaturas foi realizada pela individualização de cada amostra da DTG. Foram realizadas as análises de TGA somente para as amostras que tiveram como fonte de

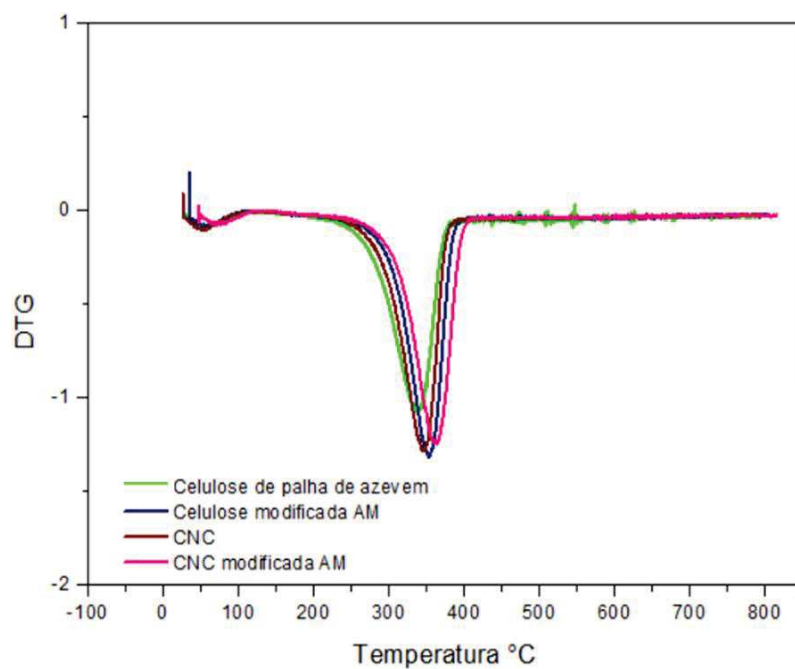
matéria prima a palha do azevém, pois como as análises foram realizadas por outro *campus* da universidade (*campus* medianeira), tivemos uma limitação na quantidade de amostras.

Figura 13. Curvas de TGA e DTG das amostras de celulose, celulose modificada AM, CNC e CNC modificado AM: a) representação da curva de perda de massa, b) representação da primeira derivada da curva de perda de massa, com ajuste Savitzky-Golay (35 pontos, polinômio de segunda ordem).

a)



b)



Fonte: Próprio autor.

Tabela 3. Dados obtidos da curva TGA e DTG.

Amostras	T <sub>onset</sub>	T <sub>max</sub>	T <sub>endset</sub>
Celulose palha de azevém	285	339	378
Celulose modificada AM	313	359	382
CNC	302	347	374
CNC modificado AM	323	360	387

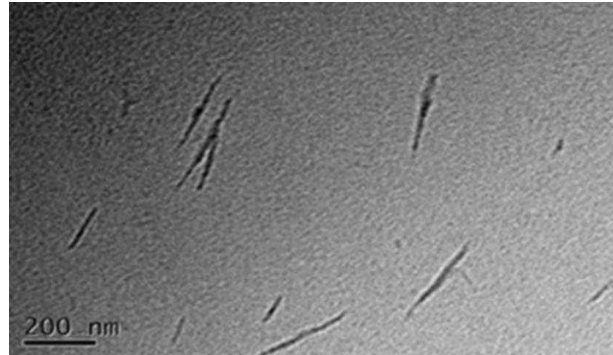
De acordo com os resultados expostos na Tabela 3 e na Figura 13, concluiu-se que a modificação da celulose e da nanocelulose, por anidrido maleico, elevou em pelo menos 20 °C o início da perda de massa em relação às celuloses não modificadas, e em 13 °C em relação da nanocelulose modificada e não modificada, o que indica que as amostras modificadas apresentam estabilidade térmica moderadamente maior que as não modificadas.

Os CNC foram extraídos a partir das polpas branqueadas das celuloses da palha do azevém, da palha de palma e da semente de acerola, por meio de hidrólise ácida com ácido sulfúrico, sob alguns parâmetros controlados, como tempo, agitação e temperatura. Para investigar a morfologia do tamanho dos CNC, foi realizado análise por microscopia eletrônica de transmissão (MET) da CNC da palha de azevém, conforme demonstrado na Figura 14.

Podemos observar na imagem a morfologia na forma de agulhas, que é observada, com espessura de aproximadamente 10 a 20 nm. Observando as micrografias, foi possível a comprovação da obtenção das CNC, os quais apresentaram formato fino e alongado característico, indicando que as condições propostas a qual a celulose foi submetida, foi capaz de remover as proporções não celulósicas, tais como a lignina, e individualizar as nanoestruturas. Para as demais CNCs não foi possível realizar a análise de MET, pois, esta análise foi realizada fora da universidade, a qual foi encaminhada para o Centro Brasileiro de Pesquisa Física. Esta análise possui custo elevado, limitando assim a quantidade de amostras.

As fibras branqueadas foram identificadas como celulose, com base nas bandas características observadas nos espectros de FTIR e de DRX, e a partir destas, a nanocelulose foi obtida e teve resultado positivo para tamanho nanométrico como demonstra a imagem de MET.

Figura 14. Imagem de microscopia eletrônica de transmissão da conversão da celulose de azevem, em nanocelulose.

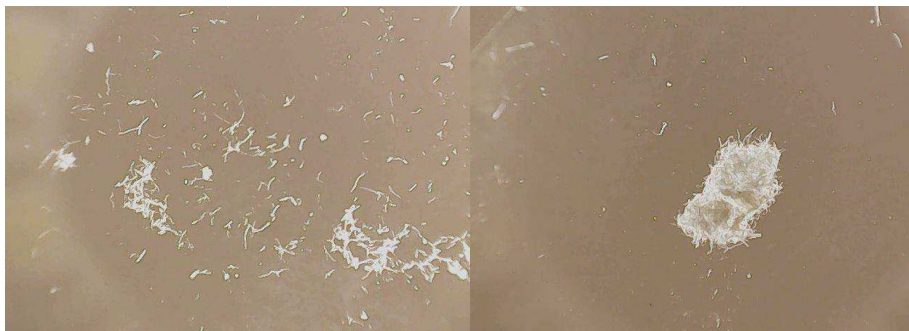


Fonte: CBPF Rio de Janeiro.

Portanto, os resultados deste estudo mostraram que a extração da celulose para conversão a nanocelulose a partir de biomassa é de fácil execução e reprodutibilidade, baixo custo e com apelo ambiental.

Foi possível observar através de imagem digital Figura 15, que os CNC possuem tendência de aglomeração, devido ao aumento da sua área superficial. Segundo Parize et. al., (2016), isso faz com que haja dificuldade na preparação das amostras e a análise morfológica, além de dificultar sua dispersão em algumas matrizes poliméricas.

Figura 15. Imagem digital dos CNC de palha de azevém.



Fonte: próprio autor

O rendimento foi calculado para avaliar a viabilidade e potencial da metodologia de extração utilizada, bem como a matéria prima em si, o cálculo foi realizado através da diferença de peso massa seca /massa seca. Os cálculos foram realizados com base na literatura e para cada matéria prima separadamente.

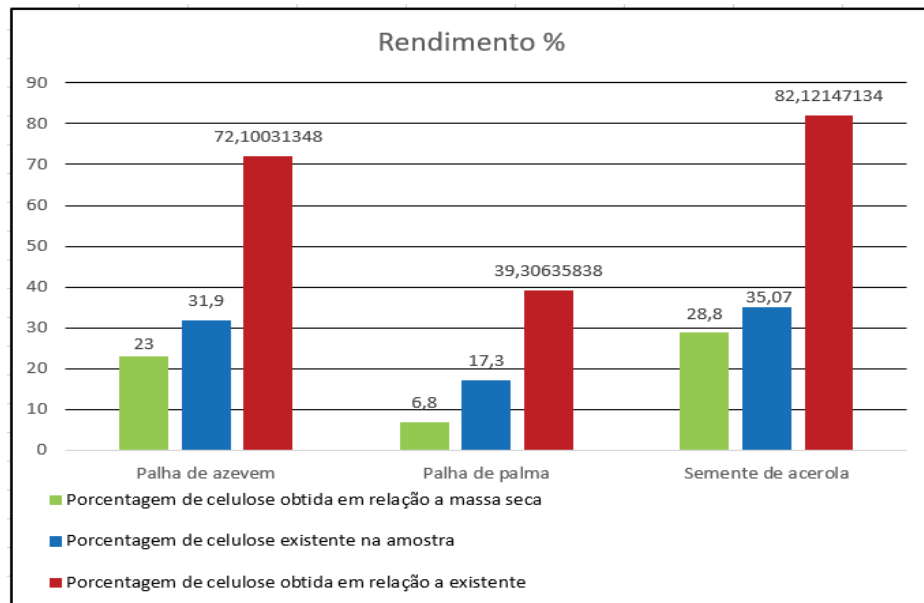


A composição de celulose para cada matéria prima, conforme visto na literatura, indica que o azevém possui em torno de 31,9 % de celulose em sua composição, a palha de palma aproximadamente 17,3 % e a semente de acerola em torno de 35,07 %. Os valores de massa seca inicial e massa seca obtida após processamento, estão descritos na Tabela 4.

Tabela 4. Valores de massa e porcentagem.

Matéria prima	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Rendimento massa seca (%)
Palha de azevém	15	3,45	23
Palha de palma	15	1,02	6,8
Semente de acerola	15	4,32	28,8

Figura 16. Rendimento percentual.



Fonte: Próprio autor

Como podemos observar, na Figura 16, a matéria prima que teve melhor rendimento foi a da semente de acerola com 82,12 %, seguida da palha do azevém com 72,10 % e a palha de palma com 39,30 %, em relação a quantidade da proporção de celulose existente na composição de cada matéria prima com base literária.

Portanto, após o estudo e avaliação dos resultados obtidos, foi possível observar que a metodologia de processamento aplicada, metodologia 2, para obtenção de fibras de

celulose, pode ser utilizada para diferentes resíduos e matérias primas de origem vegetal, sendo essa factível e de fácil reprodução, viabilizando o processamento de extração de celulose.

## 7. CONCLUSÃO

Com o estudo para a realização deste trabalho, foi possível compreender um pouco mais sobre a utilização de biomassa de resíduos industriais para obtenção de celulose, o qual se torna interessante na questão do destino dos resíduos bem como o reaproveitamento e tratamento destes. Uma das estruturas importante presentes em resíduos de origem vegetal é a celulose, caracterizada por sua biodegradabilidade, capacidade de modificação química, e suas porções amorfas e cristalinas, ambas podendo ser removidas via tratamento químico.

Com a pesquisa e coleta de material para ser utilizada como fonte de literatura foi possível observar que, houve um grande avanço nas pesquisas para produção de matérias a base de compósitos com utilização de fibras vegetais. O setor de nanomateriais está em grande expansão incentivada pela constante busca da sustentabilidade. Esse crescimento pode ser estimulado através de uma melhor divulgação dos benefícios da modificação química e incorporação das fibras lignocelulósicas, em materiais poliméricos e compósitos, juntamente com a formação de parcerias entre estudantes, universidades e empresas. Neste sentido, se faz necessário maior empenho voltado ao desenvolvimento que viabilizem novos produtos, explorando características destes materiais, agregando valor a resíduos que seriam descartados contribuindo com a preservação ambiental.

O estudo realizado demonstrou êxito na intenção de isolar fibras de celulose para posterior conversão em nanocelulose, e a metodologia aplicada se mostrou adequada para todas as fontes escolhidas, sendo observado que é possível a utilização de um mesmo método em diferentes matérias primas de origem vegetal. Contudo, os resultados obtidos deste estudo mostraram que a extração da nanocelulose a partir de biomassa é factível, de fácil execução e reprodutibilidade, baixo custo e com apelo ambiental.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRADE MAHECHA, Margarita María; TAPIA BLÁCIDO, Delia Rita. **Filmes biodegradáveis: incorporação de microfibras e nanofibras de celulose obtidas de fontes vegetais**. 2016. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10596/6222>. Acesso em: 23 de agosto de 2018.

BELGACEM, Mohamed Naceur; GANDINI, Alessandro. **Surface modification of cellulose fibres**. *Polímeros*, São Carlos, v. 15, n. 2, p. 114-121, June 2005. Disponível em: [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0104-14282005000200010&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282005000200010&lng=en&nrm=iso). Acesso em: 11 novembro de 2019.

BRAZ, Luiz Miguel Moreira; ASCHERI, Diego Palmiro Ramirez. **Extração e caracterização da celulose do bagaço de sorgo sacarino (*Sorghum bicolor* L. Moench)**. In: Anais do Congresso de Ensino, Pesquisa e Extensão da UEG (CEPE)(ISSN 2447-8687). 2015.

BRUM, Sarah S. et al. **Síntese de acetato de celulose a partir da palha de feijão utilizando N-bromossuccinimida (NBS) como catalisador**. *Polímeros*, São Carlos, v. 22, n. 5, p. 447-452, 2012. Disponível em: [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0104-14282012000500009&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282012000500009&lng=en&nrm=iso). Acesso em: 21 de agosto de 2018. Epub Oct 11, 2012.

CAPANEMA, Nádia SV et al. **Superabsorbent crosslinked carboxymethyl cellulose-PEG hydrogels for potential wound dressing applications**. *International journal of biological macromolecules*, v. 106, p. 1218-1234, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813017316756>. Acesso em: 13 de setembro de 2018.

CARVALHO, P. *et al.* **Forrageiras de clima temperado**. Plantas forrageiras'.(Eds DM Fonseca, JA Martuscello) pp, p. 494-53, 2010. Disponível em: <http://www.ufrgs.br/gpep/documents/capitulos/Forrageiras%20de%20clima%20temperado.pdf>. Acesso em: 03 de agosto de 2018.

COSTA, Luciana Claudia et al. **Viabilidade de sementes de acerola (*Malpighia emarginata* DC): avaliação da vitalidade dos tecidos**. *Revista Brasileira de Fruticultura*, p. 532-534, 2003. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/0D/rbf/v25n3/18686.pdf>. Acesso em: 10 de agosto de 2018.

CRUZ, Alisson Costa da et al. **Síntese e caracterização de partículas de acetato de celulose, a partir do caroço de manga, para produção de matrizes de liberação controlada de drogas**. 2010. Disponível em: <http://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/17326/1/Diss%20Alisson.pdf>. Acesso em: 22 de agosto de 2018.

DAMACENO, Airton Juliano. **Caracterização da lignina extraída de bagaço de variedades de cana-de-açúcar e desenvolvimento de eletrodo modificado**. 2016. Disponível em:

[https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/140277/damaceno\\_aj\\_me\\_sjrp.pdf?sequence=3](https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/140277/damaceno_aj_me_sjrp.pdf?sequence=3). Acesso em: 21 de agosto de 2018.

DAMASIO, R. **Caracterização e aplicações de celuloses nanofibrilada (CNF) e nanocristalina (CNC)**. Minas Gerais, Brasil, 2015. Disponível em: <http://www.locus.ufv.br/bitstream/handle/123456789/6239/texto%20completo.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 25 de setembro de 2018.

DE OLIVEIRA, Brenda Fernanda Honorato et al. **Estudo da pirólise na torta do mesocarpo de dendê oriunda da indústria de óleo de palma**. 2016. Disponível em: <https://even3.azureedge.net/anais/30834.pdf>. Acesso em: 29 de outubro de 2018.

DE OLIVEIRA, Jamerson Carneiro et al. **Tendências tecnológicas dos compósitos contendo nanocelulose**. Cadernos de Prospecção, v. 7, n. 3, p. 439, 2014. Disponível em: <https://portalseer.ufba.br/index.php/nit/article/view/11518>. Acesso em: 27 de setembro de 2018.

DONINI, Í. A. *et al.* **Biossíntese e recentes avanços na produção de celulose bacteriana**. Eclética Química, v. 35, n. 4, 2010. Disponível em: <https://www.redalyc.org/pdf/429/42919358021.pdf>. Acesso em: 03 de setembro de 2018.

EICHHORN, S. J. **Cellulose nanowhiskers: promising materials for advanced applications**. Soft Matter. 2011; 7(2): 303. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2011/sm/c0sm00142b/unauth#!divAbstract>. Acesso em: 04 de novembro de 2019.

FISPQ - **Ficha de informação de segurança de produto químico. Anidrido Maleico**. ONU 2215. Disponível em: [https://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha\\_completa1.asp?consulta=ANIDRIDO%20MALEICO&cod=ANIDRIDO%20MALEICO](https://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=ANIDRIDO%20MALEICO&cod=ANIDRIDO%20MALEICO). Acesso em: 04 de novembro de 2019.

KLEMM, Dieter et al. **Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material**. Angewandte Chemie International Edition, v. 44, n. 22, p. 3358-3393, 2005. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/anie.200460587#>. Acesso em: 21 de agosto de 2018.

LYONS, Gary A. et al. **Rapid analysis of purified cellulose extracted from perennial ryegrass (*Lolium perenne*) by instrumental analysis**. Bioresource technology, v. 146, p. 184-191, 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852413011395>. Acesso em: 22 de maio de 2018.

MACHADO, Bruna Aparecida Souza et al. **Desenvolvimento e avaliação da eficácia de filmes biodegradáveis de amido de mandioca com nanocelulose como reforço e com extrato de erva-mate como aditivo antioxidante**. Cienc. Rural, Santa Maria, v. 42, n. 11, p. 2085-2091, Nov. 2012. Disponível em: [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S010384782012001100028&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S010384782012001100028&lng=en&nrm=iso). Acesso em: 25 setembro de 2018.

MOON, R. J.; MARTINI, A.; NAIRN, J.; SIMONSEN J. & YOUNGBLOOD, J. **Cellulose**

**nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites.** Chemical Society Reviews, 40:3941,2011.

MORAES, Ariana de Souza et al . **Caracterização morfológica de nanocristais de celulose por microscopia de força atômica.** Matéria (Rio J.), Rio de Janeiro, v. 21, n. 2, p. 532-540, June 2016. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/rmat/v21n2/1517-7076-rmat-21-02-00532.pdf>. Acesso em: 13 agosto de 2018.

ORTS, William J. et al. **Application of cellulose microfibrils in polymer nanocomposites.** Journal of Polymers and the Environment, v. 13, n. 4, p. 301-306, 2005. Disponível em: <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007%2Fs10924-005-5514-3.pdf>. Acesso em: 11 de setembro de 2018.

PARIZE, Delne Domingos da Silva et al. **Estudo de filmes de poli (ácido láctico) obtidos por fiação por sopro em solução reforçados com nanocristais de celulose,** 2016 Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/8828>. Acesso em: 02 de fevereiro de 2019.

POLETTI, Matheus; ORNAGHI, Heitor; ZATTERA, Ademir. **Native cellulose: structure, characterization and thermal properties.** Materials, v. 7, n. 9, p. 6105-6119, 2014. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1944/7/9/6105>. Acesso em: 01 de novembro de 2019.

RAMBO, Magale K. D.; FERREIRA, Márcia M. C.. **Determination of Cellulose Crystallinity of Banana Residues Using Near Infrared Spectroscopy and Multivariate Analysis.** J. Braz. Chem. Soc., São Paulo , v. 26, n. 7, p. 1491-1499, July 2015 . Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0103-50532015000701491&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-50532015000701491&lng=en&nrm=iso)>. Acesso em: 13 de novembro de 2019.

RODRIGUES, R. C.; COELHO, R. W.; REIS, J. C. L. **Rendimento de Forragem e Composição Química de Cinco Gramíneas de Estação Fria.** Comunicado técnico: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, v. 77, 2002.

RODRIGUES, V. B. et al. **Nanocristais de celulose a partir de fibras de mesocarpo do dendê (OPMF) por hidrólise ácida e microfluidização.** In: Embrapa Instrumentação-Artigo em anais de congresso (ALICE). In: WORKSHOP DA REDE DE NANOTECNOLOGIA APLICADA AO AGRONEGÓCIO, 9., 2017, São Carlos. Anais... São Carlos: Embrapa Instrumentação, 2017. p. 499-503. Disponível em: <https://www.alice.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/1081492/1/PNanocristaisdeCeluloseapar tirdeFibras....pdf>. Acesso em: 29 de outubro de 2018.

ROSA, Morsyleide F. et al. **Nanocelulose de fibras de coco in natura para aplicação de nanocompósitos.** In: Embrapa Instrumentação-Artigo em anais de congresso (ALICE). In: WORKSHOP DA REDE DE NANOTECNOLOGIA APLICADA AO AGRONEGÓCIO, 5., 2009, São Carlos. Anais... São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2009. p. 219-221. Editado por Odílio Benedito Garrido de Assis; Wilson Tadeu Lopes da Silva; Luiz Henrique Capparelli Mattoso., 2009. Disponível em: [www.alice.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/578727/1/Proci09.00260.pdf](http://www.alice.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/578727/1/Proci09.00260.pdf). Acesso em: 27 de setembro de 2018.

SILVA, Rafael et al. **Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos**. Quím. Nova, São Paulo, v. 32, n. 3, p. 661-671, 2009. Disponível em: [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S010040422009000300010&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S010040422009000300010&lng=en&nrm=iso). Acesso em: 22 de agosto de 2018.

SILVA, Rebeca de Almeida et al. **Efeito do pré-tratamento ácido seguido de básico na hidrólise enzimática do bagaço de acerola**. 2014. Disponível em: <http://dspace.sti.ufcg.edu.br:8080/jspui/bitstream/riufcg/292/1/rebeca%20de%20almeida%20silva%20-%20disserta%c3%87%c3%83o%20ppgeq%202014..pdf>. acesso em: 28 de setembro de 2018.

SONESSO, Maria Fernanda Carvalho et al. **Obtenção e caracterização de nanocristais de celulose a partir de algodão cru e polpa kraft**. 2011. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/95543>. Acesso em: 11 de setembro de 2018.

TEODORO, Kelcilene Bruna Ricardo et al. **Estudo de incorporação de whiskers de celulose em polietileno de baixa densidade (PEBD)**. 2014. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/6587>. Acesso em: 02 de novembro de 2019. Acesso em 04 de novembro de 2019.

TEOW, Yeit Haan; KAM, Li Ming; MOHAMMAD, Abdul Wahab. **Synthesis of cellulose hydrogel for copper (II) ions adsorption**. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 6, n. 4, p. 4588-4597, 2018. Disponível em: <https://www..com/science/article/pii/S2213343718303890?via%3Dihub>. Acesso em: 13 de setembro de 2018.