

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC
CENTRO DE ENGENHARIA, MODELAGEM E CIÊNCIAS SOCIAIS APLICADAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM NANOCIÊNCIAS E MATERIAIS AVANÇADOS

Paulo Henrique Camani

**NANOCELULOSE DE RESÍDUOS DE EUCALIPTO POR MÉTODOS COMBINATÓRIOS: PRÉ-
TRATAMENTOS ASSISTIDOS POR MICRO-ONDAS E ISOLAMENTO ÁCIDO OU ENZIMÁTICO
COM MODIFICAÇÃO POR SURFACTANTES**

Dissertação

Santo André – SP
Setembro de 2019

Paulo Henrique Camani

**NANOCELULOSE DE RESÍDUOS DE EUCALIPTO POR MÉTODOS COMBINATÓRIOS: PRÉ-
TRATAMENTOS ASSISTIDOS POR MICRO-ONDAS E ISOLAMENTO ÁCIDO OU ENZIMÁTICO
COM MODIFICAÇÃO POR SURFACTANTES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados da Universidade Federal do ABC, como requisito final para obtenção do título de Mestre em Nanociências e Materiais Avançados. Linha de pesquisa: Nanomateriais

Orientador: Prof. Dr. Derval dos Santos Rosa

Santo André - SP

Setembro de 2019

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do ABC

Elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da UFABC
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Camani, Paulo Henrique

NANOCELULOSE DE RESÍDUOS DE EUCALIPTO POR
MÉTODOS COMBINATÓRIOS : PRÉ TRATAMENTOS
ASSISTIDOS POR MICRO-ONDAS E ISOLAMENTO ÁCIDO
OU ENZIMÁTICO COM MODIFICAÇÃO POR SURFACTANTES /
Paulo Henrique Camani. — 2019.

179 fls.

Orientador: Derval dos Santos Rosa

Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do ABC, Programa
de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados, Santo
André, 2019.

1. Nanoestruturas de celulose. 2. micro-ondas. 3. hidrólise ácida.
4. hidrólise enzimática. 5. modificações superficiais. I. Rosa, Derval
dos Santos. II. Programa de Pós-Graduação em Nanociências e
Materiais Avançados, 2019. III. Título.

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, de acordo com as observações levantadas pela banca no dia da defesa, sob responsabilidade única do(a) autor(a) e com a anuência do(a) orientador(a).

Santo André/SP

☒ 29 de novembro de 2019

Assinatura do(a) autor(a):

Paulo Henrique Camargo

Assinatura do(a) orientador(a):

Amílcar S. Rosa



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO


Fundação Universidade Federal do ABC

Avenida dos Estados, 5001 – Bairro Santa Terezinha – Santo André – SP
CEP 09210-580 – Fone: (11) 4996-0017

FOLHA DE ASSINATURAS

Assinaturas dos membros da Banca Examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato, PAULO HENRIQUE CAMANI realizada em 02 de Setembro 2019:


Prof.(a) Dr.(a) MARCOS LOPES DIAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO - Membro Titular


Prof.(a) Dr.(a) SUEL ERIC VIDOTTI
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC - Membro Titular

Prof.(a) Dr.(a) JULIANA MARCHI
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC - Membro Suplente

Prof.(a) Dr.(a) MARCIA APARECIDA DA SILVA SPINACE
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC - Membro Suplente


Prof.(a) Dr.(a) Derval dos Santos Rosa
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC - Presidente

"O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001 e da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) (2017/25039-8)"

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, o meu Amado Senhor, que nunca me abandonou e se fez mais que presente durante esta etapa de minha vida.

À minha mãe querida, Maria Silma Santos Lima e ao meu tio, Padre Francisco Santos Lima que sempre ajudaram no encorajamento e nos momentos mais difíceis da minha trajetória acadêmica e pessoal, e principalmente, na minha formação humana.

À minha irmã Bianca da Cunha Camani e meus sobrinhos e cunhado pelo auxílio, compreensão, amor e muitas conversas. Diálogos que me confortaram nos momentos mais difíceis e nos momentos de maior alegria.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Processo Fapesp 2017/25039-8), pelo financiamento de todo o projeto e no excelente suporte para o desenvolvimento de toda a pesquisa.

À Universidade Federal do ABC, pela oportunidade de estudo e apoio.

A todos os técnicos de laboratório e excelente suporte fornecido pelas Centrais Experimentais Multiusuários, pelo excelente desempenho de suas atividades, pelo auxílio e apoio nas atividades.

Aos colegas de laboratório, desde alunos de iniciação científica, alunos de trabalho de graduação, mestrado e doutorado. Em especial, aos colegas Daniel Rocha, Alana Gabrieli, Sueli de Oliveira, Cristina Gomes, Rennan Felix, Julio Harada, Lilian Cristina, dentre muitos outros colegas que contribuíram positivo e grandemente na minha formação acadêmica.

Aos alunos de trabalho de graduação Beatriz Anholon Fantatto e alunos de iniciação científica Rick Rodrigues Toder e Gabriel Marques Baggio, por todo o auxílio e oportunidade de co-orientar seus respectivos projetos.

Principalmente, ao Professor Derval dos Santos Rosa, pela excelente orientação, aprendizado, amizade, paciência e muita dedicação. Considero uma das pessoas mais importantes da minha vida, na qual tive e tenho oportunidade de trabalhar e aprender muito.

A todos os colegas que conquistei durante este tempo e que de alguma forma caminharam comigo e fizeram desta jornada algo possível. Não se constrói ciência sozinho!

“Pode se encontrar a felicidade mesmo nas horas mais sombrias, se a pessoa se lembrar de acender a luz” (Rowling, J. K. Harry Potter e o Prisioneiro de Azkaban)

Resumo

Este trabalho consiste na extração de nanocelulose de resíduos de eucalipto, consistindo na mercerização, seguida de branqueamento, utilizando ou não a técnica assistida por micro-ondas (métodos combinatórios). Complementarmente, investigou-se o isolamento das nanoestruturas de celulose (NECs) pela a) hidrólise ácida e b) hidrólise enzimática. As nanoestruturas obtidas foram submetidas à modificação superficial utilizando o surfactante brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB). Além disso, foi também estudado o impacto do surfactante durante o isolamento enzimático das NECs. Pode-se observar que o uso do peróxido de hidrogênio nas reações com micro-ondas resultou em elevada remoção dos componentes não-celulósicos, promovendo uma diminuição das dimensões da fibra e aumento de cristalinidade. Esses resultados impactaram diretamente nos isolamentos (ácido e enzimático), melhorando a distribuição de tamanho de partículas e obtendo nanocristais de celulose (NCCs) com menor razão de aspecto para o isolamento ácido com pré-tratamento de micro-ondas. Para as NECs isoladas por hidrólise enzimática foram obtidos nanocristais de celulose (NCCs), com maior razão de aspecto do que as NECs isoladas pela hidrólise ácida. Verificou-se uma diminuição da concentração de ácido sulfúrico utilizado e no tempo de reação no processo de isolamento ácido das NECs. A modificação superficial da nanocelulose por surfactante melhorou a estabilidade coloidal das NECs oriundas de pré-tratamentos com micro-ondas e isoladas pela hidrólise ácida. Os melhores resultados foram observados com relação à concentração de 3% de CTAB. Além disso, para as NECs oriundas de pré-tratamentos com micro-ondas, o surfactante CTAB, quando empregado durante o isolamento enzimático, melhorou a eficácia enzimática da hidrólise, proporcionando o aumento da cristalinidade, melhorando o tamanho de partícula, assim resultando no isolamento de nanocristais de celulose. Os pré-tratamentos assistidos por micro-ondas propiciaram resultados superiores aos dos processos sem a assistência do micro-ondas, impactando positivamente no isolamento de NECs por hidrólise ácida e enzimática, auxiliando na modificação superficial. No entanto, o isolamento ácido e a modificação superficial promoveram a obtenção de NECs mais dispersas em soluções aquosas, com dimensões homogêneas e melhor razão de aspecto.

Palavras-Chave: Nanoestruturas de celulose (NECs), micro-ondas, hidrólise ácida, hidrólise enzimática, modificações superficiais.

Abstract

This work consists in the nanocellulose extraction from eucalyptus wastes, consisting of mercerization, followed by bleaching, using or not the microwave assisted technique (combinatorial methods). In addition, the isolation of cellulose nanostructures (CNSs) was investigated by a) acid hydrolysis and b) enzymatic hydrolysis. The obtained nanostructures were subjected to surface modification using the cetyltrimethylammonium bromide surfactant (CTAB). In addition, the impact of surfactant during enzymatic isolation of CNSs was also studied. It can be observed that the use of hydrogen peroxide in microwave reactions resulted in high removal of non-cellulosic components, promoting a decrease in fiber size and increased crystallinity. These results had a direct impact on isolation (acid and enzymatic), improving particle size distribution and obtaining cellulose nanocrystals (CNCs) with lower aspect ratio for acid isolation with microwave pretreatment. For CNSs isolated by enzymatic hydrolysis, cellulose nanocrystals (CNCs) were obtained, with higher aspect ratio than CNSs isolated by acid hydrolysis. There was a decrease in sulfuric acid concentration and reaction time in the acid isolation process of CNSs. Surface modification of nanocellulose by surfactant improved the colloidal stability of CNSs derived from microwave pretreatments and isolated by acid hydrolysis. The best results were observed for the 3% concentration of CTAB. In addition, for CNSs derived from microwave pretreatments, CTAB surfactant, when employed during enzymatic isolation, improved the enzymatic efficacy of hydrolysis, providing increased crystallinity, improving particle size, thus resulting in isolation of the cellulose nanocrystals. Microwave-assisted pretreatments provided superior results than microwave-free processes, positively impacting CNS isolation by acid and enzymatic hydrolysis, helping surface modification. However, acid isolation and surface modification promoted more dispersed CNSs in aqueous solutions with homogeneous dimensions and better aspect ratio.

Keywords: Cellulose Nanostructures (CNSs), Microwave, Acid Hydrolysis, Enzymatic Hydrolysis, Surface Modifications.

Sumário

Resumo	I
Abstract	II
1. Introdução	22
2. Fundamentação Teórica e Revisão Bibliográfica.....	25
2.1. Culturas de Eucalipto no Brasil, resíduos e suas possíveis aplicações	25
2.2. Celulose e Fibras Naturais	28
2.3. Nanocelulose, Métodos de Pré-tratamento e Isolamento.....	31
2.4. Metodologias de obtenção de nanocelulose por reações assistidas por micro-ondas: efeitos e tecnologia aplicada	37
2.5. Modificação Superficial de Nanocelulose com Surfactantes.....	43
3. Objetivos.....	47
3.1. Objetivos Específicos	47
4. Parte Experimental	48
4.1. Materiais.....	48
4.2. Métodos.....	48
4.3. Caracterização das fibras pré-tratadas, das NECs e NECs modificadas.....	51
5. Resultados e Discussões	58
5.1. Pré-tratamentos dos resíduos de fibra de eucalipto (Não-assistidos e Assistidos por micro-ondas)	58
5.2. Isolamento de Nanoestruturas de celulose (Isolamento Ácido ou Enzimático).....	83
5.3. Modificação Superficial com Surfactante Catiônico	110
5.4. Isolamento Enzimático de Nanoestruturas de celulose na presença de surfactante catiônico.....	132
6. Considerações Finais.....	144
7. Resultados produzidos no período de vigência do mestrado	147
8. Cronograma das etapas	149
9. Referências Bibliográficas	150
Anexo I	164
Anexo II.....	175
Anexo III	177

Anexo IV..... 178
Anexo V..... 179

Índice de Figuras

Figura 1. Produção de Eucalipto segundo as regiões brasileiras.....	26
Figura 2. Esquematização de um pré-tratamento genérico efetivo de um material lignocelulósico.....	34
Figura 3. Ilustração do espectro eletromagnético.....	38
Figura 4. Ilustração das transições rotacionais das moléculas pela absorção da energia da irradiação de micro-ondas.....	39
Figura 5. a. Ilustração da polarização dipolar e condução iônica das substâncias b. Formas de interação do micro-ondas com os materiais.....	40
Figura 6. a. Aquecimento convectivo (convencional) b. Aquecimento uniforme e volumétrico (irradiação de micro-ondas).....	41
Figura 7. Ilustração dos efeitos não térmicos durante uma reação, evidenciando a modificação da energia de ativação do sistema.....	42
Figura 8. Estrutura de um tensoativo catiônico.....	45
Figura 9. Descrição das etapas e detalhamento das condições para condução da metodologia aplicada neste trabalho.....	49
Figura 10. Esquema ilustrativo das caracterizações realizadas em cada etapa.....	52
Figura 11. a. Espectros de FTIR das fibras de eucalipto sem pré-tratamento de micro-ondas (S-M) e b. Quantificação de teores lignocelulósicos.....	58
Figura 12. a. Reação de saponificação da fibra lignocelulósica durante a mercerização (NaOH). b. Reação de oxidação da fibra lignocelulósica durante o branqueamento (H ₂ O ₂).....	61
Figura 13. Esquema com fotomicrografias dos pré-tratamentos (mercerização com NaOH e branqueamento com H ₂ O ₂), não-assistidos por micro-ondas.....	62
Figura 14. Espectros de FTIR para fibra de eucalipto sem tratamento, mercerizada sem micro-ondas e fibra de eucalipto mercerizada com NaOH sob irradiação de micro-ondas (C-M), em tempos de 5, 15, 30 e 45 minutos, em diferentes potências a. NaOH 100W, b. NaOH 200W, c. NaOH 400W, d. NaOH 500W e e. NaOH 800W.....	63
Figura 15. Quantificação dos teores lignocelulósicos pela TAPPI, para fibra de eucalipto sem tratamento, mercerizada sem micro-ondas e fibra de eucalipto mercerizada com NaOH sob irradiação de micro-ondas (C-M), em tempos de 5, 15, 30 e 45 minutos, em diferentes potências a. NaOH 100W, b. NaOH 200W, c. NaOH 400W, d. NaOH 500W e e. NaOH 800W.....	65

Figura 16. Esquema com fotomicrografias dos pré-tratamentos com assistência de micro-ondas.	67
Figura 17. Os resultados da análise de bivariáveis para amostras com mercerização com potências variáveis (100W, 400W e 800W): a) valores de lignina com 15 min; b) Valores de hemicelulose usando 15 min; c) Valores de celulose usando uma metodologia assistida por micro-ondas de 15 min; d) valores de lignina usando 30 min; e) Valores de hemicelulose com 30 min; f) Valores de celulose usando uma metodologia de 30 min assistida por micro-ondas. Todas as Figuras foram incluídas as amostras Fibra de Eucalipto sem tratamento e mercerizada com micro-ondas.....	68
Figura 18. a. Espectros de FTIR das fibras de eucalipto branqueadas com peróxido de hidrogênio, com micro-ondas e b. Quantificação dos respectivos teores lignocelulósicos.	70
Figura 19. Difrátogramas da fibra de eucalipto sem tratamento, mercerizada e branqueada sem micro-ondas, tratada NaOH 2,5M/30min/400W e tratada H ₂ O ₂ 16%/2H/400W (NaOH/400W).	71
Figura 20. a. Espectros de FTIR das fibras de eucalipto tratadas somente com água (H ₂ O) sob irradiação de micro-ondas, no tempo de 30 minutos e em potências de 100, 400 e 800W e b. Quantificação de teores lignocelulósicos.	73
Figura 21. Esquema com fotomicrografias dos pré-tratamentos somente com água para tempos de 30 minutos e potências de 100, 400 e 800W, com assistência de micro-ondas.....	74
Figura 22. Difrátogramas da fibra de eucalipto sem tratamento e tratada com H ₂ O, em tempos de 30 minutos e potências de 100, 400 e 800W, respectivamente.	75
Figura 23. Curvas de análise termogravimétrica das amostras a. submetidas a 100W, b. das amostras submetidas a 400W, c. submetidas a 800W e tratadas, branqueadas com e sem micro-ondas, além das amostras tratadas somente com água.....	78
Figura 24. Pureza de celulose obtida em relação à massa inicial e o percentual de celulose.	81
Figura 25. Impactos resultantes de a. Demanda de Energia Cumulativa (DEC); b. Ocupação de Terras Agrícolas (OTA) e c. Mudança Climática (MC) de AICV para produção de fibra de celulose pré-tratada a partir de dois processos: Pré-tratamento não assistido (verde) e assistido (azul) por micro-ondas.	82
Figura 26. Isolamento de NECs por hidrólise ácida, com variação de concentrações.	84
Figura 27. Espectros de FTIR por transmitância, referentes à hidrólise ácida para isolamento de NECs de fibra de eucalipto, com variação de concentrações e tempos de reação.	86

Figura 28. Distribuição de tamanho de partículas segundo as variações de tempo de reação e concentração do ácido, sendo a. 25% ácido sulfúrico b. 35% ácido sulfúrico e c. 45% ácido sulfúrico.....	88
Figura 29. Difrátogramas da fibra de eucalipto sem tratamento, mercerizada e branqueada sem micro-ondas e NECs isoladas por hidrólise ácida (HA), nas concentrações de 25, 35 e 45%, em tempo de reação de 5h00min, respectivamente.	90
Figura 30. Imagens de AFM e distribuição de tamanho das dimensões das NECs, referente ao comprimento, largura e razão de aspecto, para as amostras pré-tratadas sem micro-ondas. ...	91
Figura 31. a. Espectros de FTIR para NECs pré-tratadas com micro-ondas, nas concentrações de 35 e 45% de ácido sulfúrico e b. distribuição de tamanhos de partículas.	93
Figura 32. Difrátogramas da fibra de eucalipto sem tratamento, mercerizada e branqueada assistida por micro-ondas e a NEC HA 45% (1h00min) C-M 2, respectivamente.	95
Figura 33. Imagens de AFM e distribuição de tamanho das dimensões das NECs, referente ao comprimento, largura e razão de aspecto para as amostras pré-tratadas com micro-ondas.....	96
Figura 34. Curvas de TGA para as NECs obtidas pelo isolamento ácido, destacando a temperatura de perda de massa equivalente a 50% da massa inicial.	97
Figura 35. a. Espectro de FTIR e b. Distribuição de Tamanho de Partículas para as NECs isoladas por hidrólise enzimática a partir das amostras pré-tratadas sem (S-M) e com (C-M) micro-ondas.	100
Figura 36. Quantificação de açúcares gerados durante a hidrólise enzimática para as amostras pré-tratadas sem (S-M) e com (C-M).....	102
Figura 37. Difrátogramas da fibra de eucalipto sem tratamento, mercerizada e branqueada não assistida e assistida por micro-ondas e NECs HE 72H S-M e HE 72H C-M, respectivamente.	104
Figura 38. Imagens de AFM das NECs obtidas por hidrólise enzimática e oriundas de fibras pré-tratadas a) sem e b) com micro-ondas, referente ao comprimento, largura e razão de aspecto.....	105
Figura 39. Curvas de TGA para as NECs obtidas pelo isolamento ácido, destacando a temperatura de perda de massa a 5 e 50%.....	108
Figura 40. Percentuais de grupos sulfato das NECs oriundas de amostras pré-tratadas sem a. (S-M) e com b. (C-M), resultantes das titulações conductométricas.....	112

Figura 41. Espectros de FTIR para amostras de NECs obtidas por a. e b. hidrólise ácida e c. e d. enzimática oriundas de fibras pré-tratadas sem (S-M) e com (C-M) micro-ondas, modificadas com surfactante catiônico CTAB.....	114
Figura 42. Análise elementar de nitrogênio, hidrogênio, carbono e enxofre para as NECs obtidas por a. hidrólise ácida e b. enzimática oriundas de fibras pré-tratadas sem (S-M) e com (C-M) micro-ondas, modificadas com surfactante catiônico CTAB.	116
Figura 43. Distribuição de tamanho de partículas para amostras de NECs obtidas por hidrólise ácida oriundas de pré-tratamento sem (S-M) e com (C-M) micro-ondas, modificadas por CTAB com a. 1%, b. 3% e c. 5%.	117
Figura 44. Distribuição de tamanho de partículas para amostras de NECs obtidas por hidrólise enzimática oriundas de pré-tratamento sem (S-M) e com (C-M) micro-ondas, modificadas por CTAB com a. 1%, b. 3% e c. 5%.	119
Figura 45. Espectros de XPS de alta resolução do carbono C1s das amostras de NECs oriundas de fibras pré-tratadas não assistidas (a e c) e assistidas por micro-ondas (b e d), obtidas por hidrólise ácida, e modificadas com 3% de CTAB.	121
Figura 46. Espectros de XPS de alta resolução do carbono C1s das amostras de NECs oriundas de fibras pré-tratadas não assistidas (a e c) e assistidas por micro-ondas (b e d), obtidas por hidrólise ácida, e modificadas com 3% de CTAB.	123
Figura 47. Imagens de AFM das NECs obtidas por hidrólise ácida, oriundas de fibras pré-tratadas com micro-ondas e modificada com surfactante CTAB 3%, referente ao comprimento, largura e razão de aspecto.	124
Figura 48. Potenciais Zeta (ζ) para amostras de NECs obtidas por hidrólise ácida, oriundas de pré-tratamento a. sem (S-M) micro-ondas, modificadas por CTAB com 1%, 3% e 5% e b. com (C-M) micro-ondas, modificadas por CTAB com 1%, 3% e 5%.	126
Figura 49. Potenciais Zeta (ζ) para amostras de NECs obtidas por hidrólise enzimática oriundas de pré-tratamento a. sem (S-M) micro-ondas, modificadas por CTAB com 1%, 3% e 5% e b. com (C-M) micro-ondas, modificadas por CTAB com 1%, 3% e 5%.	127
Figura 50. Imagens das soluções, em tempos de 0h, 1h, 3h e depois de 24h para amostras de NECs obtidas por hidrólise enzimática e ácida oriundas de pré-tratamento sem (S-M) micro-ondas (1 e 3) e com (C-M) micro-ondas (2 e 4), respectivamente e modificadas com 3% de CTAB, respectivamente.	128

Figura 51. Massa Quadrática em função do tempo para as NECs sem e com modificação (CTAB 3%) para medidas em a) n-hexano e b) água.....	130
Figura 52. Ângulo de contato para NECs obtidas por hidrólise ácida e enzimática sem e com modificação com CTAB 3%.	131
Figura 53. a) Espectros de FTIR e b) análise elementar do percentual de carbono, nitrogênio, hidrogênio e enxofre para NECs obtidas por hidrólise enzimática na presença de surfactante CTAB, sem concentrações de 0,03, 0,3 e 3mM.	133
Figura 54. Espectros de XPS de alta resolução do carbono C1s das amostras de NECs oriundas de fibras pré-tratadas assistidas por micro-ondas, obtidas por hidrólise enzimática a) sem e b) com adição de 0,3mM de CTAB durante o isolamento.	135
Figura 55. Distribuição de tamanho de partículas para amostras de NECs obtidas por hidrólise enzimática oriundas de pré-tratamento sem (S-M) e com (C-M) micro-ondas com adição de 0,03, 0,3 e 3mM de CTAB durante a hidrólise.....	136
Figura 56. Quantificação de açúcares gerados durante a hidrólise enzimática para as amostras pré-tratadas com (C-M) e com adição de surfactante CTAB durante o processo hidrolítico, em concentrações de 0,03, 0,3 e 3mM.....	138
Figura 57. Difratogramas da NEC HE 72H C-M 2 e com adição de 0,03, 0,3 e 3mM, respectivamente.	139
Figura 58. Imagens de AFM das NECs obtidas por hidrólise ácida, oriundas de fibras pré-tratadas com micro-ondas e modificada com surfactante CTAB 3%, referente ao comprimento, largura e razão de aspecto.	140
Figura 59. Potenciais Zeta para amostras de NECs obtidas por hidrólise enzimática oriundas de pré-tratamento com (C-M) micro-ondas, com adição de CTAB em concentrações de 0,03, 0,3 e 3 mM.....	141
Figura 60. Imagens das soluções aquosas, em tempos de 0h, 1h, 3h e depois de 24h para amostras de NECs obtidas por hidrólise enzimática oriundas de pré-tratamento com (C-M) micro-ondas com adição de CTAB nas concentrações de 0,03, 0,3 e 3mM, respectivamente.	142
Figura 61. a. Comprimento da fibra para fibra de eucalipto sem tratamento b. Fibra de eucalipto tratada (NaOH sem micro-ondas) c. Tratada NaOH 2,5M/15min/100W d. Tratada NaOH 2,5 M/30min/100W e. Tratada NaOH 2,5M/15min/400W f. Tratada NaOH 2,5M/30min/400W g. Tratada NaOH 2,5M/15min/800W h. Tratada NaOH 2,5M30min/800W i. Tratada	

H₂O/30min/100W **j.** Tratada H₂O/30min/400W **k.** Tratada H₂O/30min/800W **l.** Fibra de Eucalipto tratada (H₂O₂) sem micro-ondas **m.** Tratada H₂O₂ 32%/2H/400W (NaOH/100W) e **n.** Tratada H₂O₂ 16%/2H/400W (NaOH/400W)..... 164

Figura 62. **a.** Diâmetro da fibra para Fibra de eucalipto sem tratamento **b.** Fibra de Eucalipto tratada NaOH sem micro-ondas **c.** Tratada NaOH 2,5M/15min/100W **d.** Tratada NaOH 2,5 M/30min/100W **e.** Tratada NaOH 2,5M/15min/400W **f.** Tratada NaOH 2,5M/30min/400W **g.** Tratada NaOH 2,5M/15min/800W **h.** Tratada NaOH 2,5M30min/800W **i.** Tratada H₂O/30min/100W **j.** Tratada H₂O/30min/400W **k.** Tratada H₂O/30min/800W **l.** Fibra de Eucalipto tratada (H₂O₂) sem micro-ondas **m.** Tratada H₂O₂ 32%/2H/400W (NaOH/100W) e **n.** Tratada H₂O₂ 16%/2H/400W (NaOH/400W)..... 170

Índice de Tabelas

Tabela 1. Potências e tempos utilizados na mercerização (NaOH) assistida por micro-ondas.	50
Tabela 2. Atribuições de picos e bandas dos espectros de FTIR referente a lignina e hemicelulose.	59
Tabela 3. Atribuições de picos e bandas dos espectros de FTIR referente a celulose.	59
Tabela 4. Comprimento (L), diâmetro (D) e razão de Aspecto (L/D) referente as fibras oriundas dos processos de pré-tratamento não-assistidos e assistidos por micro-ondas.	76
Tabela 5. Temperatura de perda de massa em 5% e 50% para todas as amostras.	80
Tabela 6. Tamanho médio de partículas e rendimento para as NECs isoladas por hidrólise ácida, nas amostras pré-tratadas sem micro-ondas.	89
Tabela 7. Tamanho médio de partículas e rendimento para as NECs isoladas por hidrólise ácida, nas amostras pré-tratadas com micro-ondas.	94
Tabela 8. Temperaturas de perda de massa em 5 e 50% para todas as NECs obtidas por hidrólise ácida.	98
Tabela 9. Tamanho médio de partículas e rendimento para as NECs isoladas por hidrólise enzimática nas amostras pré-tratadas sem e com micro-ondas.	101
Tabela 10. Temperaturas de perda de massa em 5 e 50% para todas as NECs obtidas pela hidrólise enzimática.	108
Tabela 11. Percentuais de grupos sulfato das NECs oriundas de amostras pré-tratadas sem (S-M) e com (C-M) com micro-ondas, verificados por titulações conductométricas e análise elementar.	112
Tabela 12. Tamanho médio de partículas e rendimento para as NECs modificadas por surfactante CTAB, oriundas de hidrólise ácida nas amostras pré-tratadas sem e com micro-ondas.	118
Tabela 13. Tamanho médio de partículas e rendimento para as NECs modificadas por surfactante CTAB, oriundas de hidrólise enzimática nas amostras pré-tratadas sem e com micro-ondas.	120
Tabela 14. Valores de área sob os gráficos referente as ligações do carbono na estrutura (C1, C2, C3 e C4) para as NECs oriundas de fibras pré-tratadas não assistidas (a e c) e assistidas por micro-ondas (b e d), obtidas por hidrólise ácida, e modificadas com 3% de CTAB.	121

Tabela 15. Valores de Área dos gráficos referente as ligações do carbono na estrutura (C1, C2, C3 e C4) para as NECs oriundas de fibras pré-tratadas não assistidas (a e c) e assistidas por micro-ondas (b e d), obtidas por hidrólise ácida, e modificadas com 3% de CTAB.....	123
Tabela 16. Valores de Área dos gráficos referente as ligações do carbono na estrutura (C1, C2, C3 e C4) para as NECs oriundas de fibras pré-tratadas assistidas por micro-ondas, obtidas por hidrólise enzimática sem e com adição de 0,3mM de CTAB durante o isolamento.	135
Tabela 17. Tamanho médio de partículas e rendimento para as NECs oriundas de hidrólise enzimática nas amostras pré-tratadas sem e com micro-ondas com adição de 0,03, 0,3 e 3mM de CTAB durante a hidrólise.	136
Tabela 18. Cronograma de atividades cumpridas desenvolvidas trimestralmente	149

1. Introdução

O aumento na demanda por produtos e bens de consumo, ocasionados pelo elevado crescimento populacional e padrão intenso de consumo instiga a busca por matérias-primas de baixo custo, como os resíduos agrícolas e florestais, na qual um dos tipos de resíduos origina-se de fibras lignocelulósicas (MENON e RAO, 2012; TONOLI et al., 2012; GARCÍA et al., 2016a). Uma das fibras lignocelulósicas mais produzidas no Brasil é o eucalipto, com 72,3% de produtividade em relação ao percentual total, gerando 6,1 toneladas/hectare de resíduos lignocelulósicos (IBÁ, 2017).

A destinação tradicional destes resíduos consiste na incineração, onde há o aproveitamento do poder calorífico do material no processo da queima ou o uso do resíduo *in natura* para adubação do solo e outras atividades agrícolas, particularmente como parte da alimentação de animais herbívoros nas fazendas, ou seja, destinos com relativo baixo valor agregado (SANTAROSA, PENTEADO JÚNIOR; GOULART, 2014; BACHA, 2017; CAETANO; DEPIZZOL; REIS, 2017; DUFRESNE, 2017). Uma das alternativas para a conversão desses resíduos, abundantes e de reduzido valor agregado, oriundos de recursos das indústrias e da agricultura, em materiais com elevado valor agregado é o isolamento de nanoestruturas de celulose (NECs). Este tipo de destinação minimiza as emissões de gases do efeito estufa resultantes da incineração e propicia uma ampla gama de aplicações para este material (JONOOBI et al., 2015; CONESA et al., 2016; TUZZIN et al., 2016; RAJINIPRIYA et al., 2018; BAULI et al., 2019).

Os resíduos lignocelulósicos são compostos por fibras naturais, presente nas folhas e galhos de árvores, serragem de madeira e em outras formas, possuindo em sua constituição a celulose, hemicelulose e lignina. Estes materiais apresentam características promissoras, como a biodegradabilidade, baixo custo, alta resistência específica e baixa densidade, sendo ambientalmente sustentáveis (LEE; HAMID; ZAIN, 2014; MOTAUNG; LINGANISO, 2018).

Nos últimos anos, houve um crescente interesse em nanoestruturas de celulose (NECs), especialmente em função de suas propriedades intrínsecas, como elevada área superficial, alto módulo de elasticidade, atoxicidade, baixo coeficiente de expansão térmica e capacidade de auto-organização. As NECs apresentam diferentes morfologias como nanocristais de celulose (NCCs) ou nanofibrilas de celulose (NFCs). Podem ser aplicadas como agentes de reforço em compósitos poliméricos, podendo ser utilizadas na área de embalagens,

indústria automotiva, transportes e biomedicina (DAI; FAN, 2013; DUFRESNE, 2013; ROJAS et al., 2014; ABITBOL et al., 2016; GARCÍA et al., 2016b; ROJAS, 2016; DUFRESNE, 2017; PHANTHONG et al., 2018; TAN et al., 2019).

Buscando facilitar o isolamento das NECs, são necessários pré-tratamentos para remoção da lignina e hemicelulose das estruturas lignocelulósicas (quando há a presença destes componentes), com o intuito de aumentar a acessibilidade das fibrilas ao ataque químico. Outro motivo para o uso dos pré-tratamentos é também a remoção da fase amorfa da celulose, obtendo a fase semicristalina (MENON e RAO, 2012; BALI et al., 2015; AL-DULAIMI; WANROSLI, 2017; HARINI; RAMYA; SUKUMAR, 2018; SHAGHALEH; XU; WANG, 2018).

Um dos pré-tratamentos utilizados é o tratamento químico (mercerização e o branqueamento). Esses processos químicos são capazes de remover os componentes lignocelulósicos, por reações como saponificação e oxidação, respectivamente, mantendo intacta a estrutura celulósica (MUSSATTO; ROCHA; ROBERTO, 2008; SHEN et al., 2011; BALI et al., 2015; BARLIANTI et al., 2015; LIU et al., 2017b).

Para melhorar a eficácia e o rendimento dos processos de pré-tratamento, muitos pesquisadores vêm buscando tecnologias para otimização das variáveis dos processos, sendo o calor uma variável que pode influencia diretamente no produto final; portanto, uma das alternativas mais investigadas é o uso da tecnologia de micro-ondas, na qual emprega-se um forno ou reator de micro-ondas. Esta tecnologia promove um melhor custo-benefício quanto ao gasto energético e redução no uso excessivo de reagentes, pelo aquecimento uniforme (LI et al., 2005, 2012; BRUM et al., 2009; BAGHBANZADEH et al., 2011; BINOD et al., 2012; MONTEIL-RIVERA et al., 2012; RICHEL; JACQUET, 2015; XIE et al., 2016a; CONESA et al., 2016; SINGH et al., 2017; CHING; HARITOS; TANKSALE, 2017; LIU et al., 2017a; PRIECEL; LOPEZ-SANCHEZ, 2018; ISAAC et al., 2018).

Posterior aos processos de pré-tratamento da fibra lignocelulósica, geralmente são empregadas metodologias de isolamento da nanocelulose. Exemplos de métodos de isolamento comumente utilizados são a hidrólise ácida ou a hidrólise enzimática. A hidrólise ácida pode ser conduzida utilizando ácido clorídrico (HCl), ácido sulfúrico (H₂SO₄), ácido fosfórico (H₃PO₄), entre outros, sendo uma metodologia que apresenta os melhores resultados. (ABITBOL; KLOSER; GRAY, 2013; WULANDARI; ROCHLIADI; ARCANA, 2016; CARVALHO et al., 2017) Além destes métodos, novas metodologias de isolamento têm sido

apresentadas. Nelas são usados agentes de oxidação, organo-solventes, líquidos iônicos ou misturas de enzimas, do tipo celulase, afim de degradar as partes específicas da fibra de celulose. Dependendo da metodologia considerada, pode-se obter nanofibrilas ou nanocristais de celulose (KRISHNAMACHARI et al., 2012; JONOOBI et al., 2015; AMEZCUA-ALLIERI; SÁNCHEZ DURÁN; ABURTO, 2017; CARVALHO et al., 2017; ROBAK; BALCEREK, 2018).

Porém, mesmo após o isolamento, dada a alta quantidade de grupos hidroxila presentes, típicos da estrutura da celulose, esta tende a aglomerar (NISHIYAMA et al., 2008; TAN et al., 2019), ou seja, a solução coloidal obtida é instável. Desta forma, para aplicações como reforço em nanocompósitos, um dos melhores métodos para propiciar compatibilidade com diferentes polímeros é a modificação superficial das NECs por meio da inserção de agentes de modificação de cargas superficiais utilizando, por exemplo, agentes surfactantes (tensoativos). Esses surfactantes são materiais cuja estrutura molecular apresenta caráter hidrofílico em uma parte da cadeia e, na outra, caráter hidrofóbico, sendo classificados pelo tipo de carga superficial formada quando dissociados em meio aquoso. Assim, são capazes de promover uma alteração na morfologia das NECs, como resultado da interação das cargas presentes na superfície das mesmas (SALAJKOVÁ; BERGLUND; ZHOU, 2012; ABITBOL; MARWAY; CRANSTON, 2014; HABIBI, 2014; LIN, 2016; TARDY et al., 2017; MISHRA; SABU; TIWARI, 2018). Essa modificação é induzida com o propósito de minimizar a aglomeração resultante das cargas atrativas (positiva e negativa) presentes nas superfícies das NECs. Este processo melhora a dispersão, estabilidade coloidal e a compatibilidade destas nanopartículas com a matriz polimérica em nanocompósitos (DAI; FAN, 2013a; ABITBOL; MARWAY; CRANSTON, 2014; HU et al., 2015; DANISH et al., 2016; RUIZ-PALOMERO; SORIANO; VALCÁRCEL, 2016; LIN et al., 2017a; MOTAUNG; LINGANISO, 2018).

Além disso, a modificação pode ser aplicada durante o isolamento, como no caso do isolamento enzimático, melhorando a distribuição de tamanho das partículas, a eficiência enzimática, assim modificando-a durante o processo de isolamento (CAI et al., 2016; LIN et al., 2017a).

Neste contexto, o objetivo deste trabalho é o isolamento de nanoestruturas de celulose (NECs), utilizando processos de pré-tratamento (mercerização com hidróxido de sódio (NaOH) e branqueamento com peróxido de hidrogênio (H₂O₂)) e técnicas de isolamento distintas

(hidrólise ácida e enzimática). Esta metodologia de pré-tratamento foi empregada com o intuito de otimizar a remoção de lignina, hemicelulose e extrativos da fibra de eucalipto (buscando, simultaneamente, diminuir o tempo reacional). Os processos de pré-tratamento foram conduzidos de forma não assistida (S-M) e assistida (C-M) por micro-ondas, variando a potência e o tempos de reação, com o objetivo de aumentar a remoção dos componentes lignocelulósicos e o rendimento. Posteriormente, foram avaliados os efeitos da utilização do surfactante catiônico brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) na modificação superficial da nanocelulose, tornando o sistema coloidal mais estável. Também se avaliou o efeito do surfactante catiônico durante o processo de isolamento enzimático das NECs oriundas das fibras pré-tratadas com micro-ondas.

2. Fundamentação Teórica e Revisão Bibliográfica

Neste tópico é apresentada uma breve revisão bibliográfica da literatura, buscando subsidiar uma maior compreensão do tema abordado nesta dissertação.

2.1. Culturas de Eucalipto no Brasil, resíduos e suas possíveis aplicações

Historicamente, as plantações de eucalipto na América do Sul tiveram seu início por volta do século XIX, possivelmente trazidas por veleiros ingleses. No Brasil, segundo Navarro de Andrade, o pai da eucalipto-cultura, as primeiras mudas de eucalipto foram cultivadas por volta de 1825, mais precisamente no Jardim Botânico do Rio de Janeiro, onde as primeiras espécies foram o *Eucalyptus globulus* e *Eucalyptus gigantea* (FOELKEL, 2005). Posteriormente, outras espécies foram bem sucedidas ao serem plantadas em diversas áreas do país como o *Eucalyptus saligna*, *Eucalyptus botryoides*, *Eucalyptus viminalis*, *Eucalyptus tereticornis*, *Eucalyptus robusta*, *Eucalyptus alba*, *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus paniculata*, *Eucalyptus camaldulensis*, *Eucalyptus pilularis*, *Eucalyptus propinqua*, *Eucalyptus microcoris*, *Eucalyptus triantha* e *Eucalyptus punctata*, além das formações híbridas, como a *Eucalyptus globulus* e *Eucalyptus robusta* (FOELKEL, 2005).

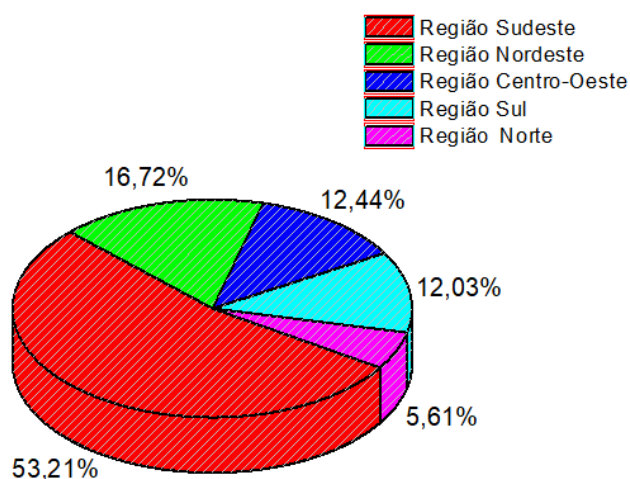
Inicialmente o eucalipto teve diversas aplicações, como na produção de lenha, carvão vegetal, postes, dormentes, vigas, celulose, papel e óleos essenciais (FOELKEL, 2005). Já no

século XXI, o eucalipto é utilizado principalmente como biomassa combustível (lenha e carvão) e na fabricação de papel e celulose (FOELKEL, 2005).

Com o passar dos anos, as plantações de eucalipto no Brasil cresceram exponencialmente, com aproximadamente oito milhões de hectares de florestas plantadas, sendo uma referência de produtividade para todo o mundo, apoiada por modernas técnicas de cultivo. Isso também contribuiu para o aumento de infiltração de água nos solos e ciclagem de nutrientes nas camadas mais profundas, além de diminuir a erosão nas regiões de áreas plantadas (IBÁ, 2017).

Pela sua versatilidade, benefícios e segurança quanto ao seu cultivo, o investimento para o plantio deste tipo de cultura têm sido privilegiada, onde 72,3% de florestas plantadas são somente de plantações de eucalipto (IBÁ, 2017). No Brasil, deste percentual de produção, a maior produtividade encontra-se na região Sudeste, como apresentado na Figura 1, sendo que o maior percentual está localizado no estado de Minas Gerais, que conta com o maior índice de produtividade, representando 24,5% da produção total.

Figura 1. Produção de Eucalipto segundo as regiões brasileiras.



Fonte: Adaptado de (AGRICULTURA E PECUÁRIA DO BRASIL, 2011)

Neste cenário de altíssima produção do eucalipto é considerada a principal fonte de suprimento de madeiras das cadeias produtivas de inúmeros segmentos industriais, sendo a indústria de papel e celulose uma das maiores consumidoras de eucalipto. Cerca de 70% de eucalipto é consumido pela indústria de papel e celulose, seguida da indústria siderúrgica com

21% e os 9% restantes, sendo destinados à confecção de móveis, painéis reconstituídos, produção de carvão vegetal e óleos essenciais utilizados em produtos de limpeza e fármacos (AGRICULTURA E PECUÁRIA DO BRASIL, 2011).

Conforme a espécie é plantada no local e atinge o tamanho máximo, é necessária a realização da poda, sendo a desrama uma das técnicas mais utilizadas para o plantio de eucalipto, propiciando melhoria da qualidade da madeira, por evitar os nós nas madeiras livres provocados pelos galhos não retirados. Contudo, esta prática resulta em uma grande quantidade de resíduos de eucalipto, que não possuem uma destinação nobre e adequada no seu destino final (AGRICULTURA E PECUÁRIA DO BRASIL, 2011).

Especificamente, resíduos florestais são todos os materiais resultantes da colheita e/ou do processamento da madeira, sendo descartados ao fim do processo produtivo (DEDECEK; BELLOTE, 2008). Na atividade florestal, os resíduos e sua destinação final pelas empresas do setor são assuntos de suma importância quanto a discussões sobre questões ambientais (CAETANO; DEPIZZOL; REIS, 2017). Devido a esta geração de resíduos, os resíduos de eucalipto oriundos da poda da copa das árvores ou do manejo das madeiras que não foram consideradas adequadas para o uso, têm se tornado uma questão de preocupação por parte das empresas deste segmento (DEDECEK; BELLOTE, 2008).

Essa preocupação faz-se sentir na busca por certificação ambiental, que atesta uma gestão adequada no que diz respeito à destinação e aproveitamento dos resíduos de madeira. Para que uma empresa obtenha a certificação ambiental é de responsabilidade da mesma gerenciar a destinação final apropriada aos resíduos de eucalipto gerados durante o processo produtivo, colheita ou manufatura de produtos acabados, com a indicação de um destino, ou que seja promovida a reutilização dos mesmos em outros processos, internos ou externos à empresa (DEDECEK; BELLOTE, 2008; SANTAROSA; PENTEADO JÚNIOR; GOULART, 2014).

No Brasil, a partir da alta produção de eucalipto, é gerado 6,1 toneladas/hectare de resíduos lenhosos (AGRICULTURA E PECUÁRIA DO BRASIL, 2011; IBÁ, 2017). Destes, os principais tipos de resíduos de eucalipto gerados pelas atividades agroindustriais são galhos, folhas, serragem, cascas e raízes, direcionados para atividades agrícolas, servindo de ração e

nutrientes para o gado local, fertilizante de solo no processo de compostagem e, como uma das mais expressivas aplicações, o aporte de energia no processo de incineração (doméstica ou industrial) para alimentação de fornos e caldeiras, para secagem de grãos pós-colheita (IWAKIRI et al., 2000; AGRICULTURA E PECUÁRIA DO BRASIL, 2011). Além disso, podem ser aplicados no setor siderúrgico, mais precisamente, no carvoamento da madeira de eucalipto para geração de energia para produção de ferro (CAETANO; DEPIZZOL; REIS, 2017; IBÁ, 2017), na área da construção civil para produção de briquetes, cavacos, cavaletes e escoras, a partir do uso dos galhos e toras mais finas.

Uma das principais formas de reutilizar os resíduos oriundos das plantações de eucalipto é reaproveitá-los como fonte energética. Entretanto, a queima deste resíduo não pode ser considerada um destino completamente adequado, visando questões ambientais, dadas as emissões atmosféricas resultantes. Por isso, outras maneiras de reaproveitamento têm sido buscadas, de modo a propiciar maior valor agregado a este material (CAETANO; DEPIZZOL; REIS, 2017).

Os resíduos lignocelulósicos representam um insumo de grande interesse para a comunidade científica, em relação ao isolamento de nanoestruturas de celulose (NECs). Fornecendo um resíduo de elevada disponibilidade, o eucalipto, que consiste em um tipo de *hard wood* de rápido crescimento e preço de mercado relativamente baixo. Constitui um tipo de fibra longa com 45-51%, 11-18% e 29% de celulose, hemicelulose e lignina, respectivamente (MENON; RAO, 2012; TONOLI et al., 2012; GARCÍA et al., 2016a). Suas aplicações para nanocompósitos com matriz polimérica crescem consideravelmente, uma vez que esses materiais promovem melhores propriedades mecânicas (módulo de elasticidade), térmicas (estabilidade térmica) e biodegradabilidade, em comparação aos compósitos convencionais (NGWABEBHOH, ERDEM e YILDIZ, 2018).

2.2. Celulose e Fibras Naturais

A celulose é um material orgânico e polimérico abundante em toda a biosfera. A capacidade de produção global atual é de aproximadamente 3,5 milhões de toneladas, segundo dados de Klem e colaboradores (2018). Apresenta elevado crescimento, sendo esperada uma produção de 12 milhões de toneladas até 2020 (ROJAS, 2016; KLEMM et al., 2018). Segundo

dados do grupo CEPEA-Florestal, no Brasil, no mês de janeiro de 2017, o custo para comprar uma tonelada de fibras curtas de celulose foi de US\$ 674 (BACHA, 2017).

A celulose é um polissacarídeo renovável, biodegradável, é insolúvel em água e em muitos solventes orgânicos, por possuir ligações secundárias de pontes de hidrogênio, as quais promovem facilmente a formação de cristais (MENON; RAO, 2012; SANTOS et al., 2012; KLEMM et al., 2018). Este material é encontrado nas paredes protetoras das plantas, como caules, troncos e todas as partes lenhosas de tecidos vegetais (algas marinhas e de água doce, arbustos e árvores), além de animais (tunicinas encontradas no manto de tunicados), bactérias e fungos (ROJAS, 2016; DUFRESNE, 2017). Além disso, pode ser obtida a partir de resíduos lignocelulósicos, como os de origem agrícola, florestal, de alimentos, resíduos sólidos urbanos e industriais (TONOLI et al., 2012; GARCÍA et al., 2016a; MALUCELLI et al., 2017). Além disso, apresenta grande versatilidade de aplicações, tais como carga, material de revestimento, modificador de viscosidade, nas indústrias de papel e têxtil (ROJAS, 2016; DUFRESNE, 2017; KLEMM et al., 2018; SHAGHALEH; XU; WANG, 2018).

Estruturalmente, a celulose é constituída de unidades de anel D-glucopiranoose, ligados por ligações β -1,4-glicosídicas, com fórmula geral $(C_6H_{10}O_5)_n$, sendo $n < 20.000$ (TAYEB et al., 2018). Suas unidades repetitivas estão arranjadas de forma que os átomos de oxigênio dos grupos funcionais glicose posicionem-se em direções opostas e a unidade de repetição da cadeia polimérica da celulose seja composta de dois anéis de β -D-glucopiranoose, para formar uma unidade denominada de celobiose, a qual possui 3 grupos hidroxila livres (-OH) nas unidades anidroglicosídicas, nas posições 2, 3 e 6.

Também é considerado um polímero polissacarídeo obtido por policondensação, com a presença de lignina e hemicelulose, apresentando partes cristalinas e amorfas, sendo que os percentuais dependem da matéria-prima e dos tratamentos posteriores (ROJAS, 2016; DUFRESNE, 2017).

Os componentes lignocelulósicos que acompanham a estrutura celulósica, em algumas fontes – hemicelulose e lignina – são barreiras para a produção de etanol a partir de biomassa lignocelulósica e também são barreiras para o isolamento de NECs, uma vez que impede a exposição da estrutura cristalina da celulose, necessária para a quebra da cadeia em glicose (produção de etanol) ou diminuição das dimensões das microfibrilas (produção de NECs) (YI et al., 2014; ROBAK; BALCEREK, 2018; TAN et al., 2019).

A hemicelulose é uma estrutura polimérica amorfa constituída pela união de diversas unidades diferentes de açúcares. Além de estruturas de monossacarídeos, há também a presença de ácidos urônicos, que são heteropolímeros de açúcares curtos com cadeias ramificadas. Os monossacarídeos nas hemiceluloses são pentoses (d-xilose e l-arabinose) e hexoses (d-manose, d-galactose e d-glicose) e os açúcares de caráter ácido constituídos de ácidos d-glucurônico, 4-o-metilglucurônico e d-galacturônico (HONGZHANG, 2015; ROBAK; BALCEREK, 2018). Na estrutura das fibras e materiais lignocelulósicos, a estrutura da hemicelulose possui a função de interação entre a lignina e celulose, sendo um material de proteção da fibra, possuindo estruturas similares à da celulose. (LEE; HAMID; ZAIN, 2014; YI et al., 2014; ROBAK; BALCEREK, 2018; TAN et al., 2019).

A lignina constitui-se de unidades de fenilpropanóides, sendo considerada um heteropolímero, encontrado em plantas, como constituinte estrutural básico da madeira e das plantas; consequentemente este tipo de material é chamado de lignina nativa. Este material possui uma capacidade calorífica elevada, sendo aplicado diretamente em processos de combustão, fornecendo a geração de energia, muitas vezes nas formas de eletricidade e calor, para manutenção de bio-refinarias. É um componente renovável e pode ser utilizado como combustíveis de substituição, espumas poliméricas, elastômeros, fibras de carbono e na síntese de poliuretanos (KUN; PUKÁNSZKY, 2017).

Para a extração da lignina, usualmente utiliza-se tratamentos químicos, e geralmente é um subproduto da separação de diferentes componentes da biomassa vegetal, da indústria de papel e bio-refinarias. A lignina possui uma estrutura molecular complexa e uma diversidade estrutural. Essa complexidade é proporcionada pela combinação de três derivados de fenil propano, que são os “blocos” de construção de sua arquitetura. Esses blocos são álcoois hidroxicinâmicos, comumente denominados monolignóis que compartilham, em grande quantidade, unidades de fenilpropano, diferindo na funcionalização do fenil, ou seja, apresentando estruturas de fenil como *p*-cumaril, 2-coniferil e sinapil. Estes apresentam-se em uma estrutura polimérica e cada monolignol é constituído de *p*-hidrofenila, guaiacila e siringila, onde estas estruturas químicas conjugam-se variadamente durante o processo de biossíntese. Portanto, forma uma estrutura polimérica em três dimensões, sem regularidade e ordenamento, o que faz da lignina um material amorfo. Além de sua estrutura, outra característica que promove a diversidade estrutural é a forma pela qual os “blocos” são conectados uns aos outros

por ligações C-C e C-O, o que assegura ligações fortes e estáveis, conferindo estabilidade à estrutura. Nas plantas, a composição, estrutura e quantidade de lignina depende da espécie de planta, por exemplo, em *softwoods* a lignina representa 20-25% da massa total, enquanto que em *hardwoods*, representa 30% (LEE; HAMID; ZAIN, 2014; CALVO-FLORES et al., 2015; GARCÍA et al., 2016a; ROJAS, 2016; ROBAK; BALCEREK, 2018).

A revalorização dos resíduos fibrosos para o isolamento de NECs é considerada uma alternativa para solucionar os problemas ambientais e de reciclagem destes resíduos (ROJAS, 2016; DUFRESNE, 2017; MALUCELLI et al., 2017), sendo de suma importância o investimento em pesquisas com foco na geração de produtos de mercado, de elevada disponibilidade e valor agregado, o que pode resultar em novas oportunidades para a economia (LEE; HAMID; ZAIN, 2014).

2.3. Nanocelulose, Métodos de Pré-tratamento e Isolamento

A celulose é um importante recurso natural, que, aliado com a nanotecnologia, desperta interesse, pois surge como um dos biorecursos mais abundantes no planeta. Possui propriedades de auto-organização, tanto em escala macro como em escala nano (LEE; HAMID; ZAIN, 2014; ROJAS, 2016; DUFRESNE, 2017; MALUCELLI et al., 2017; NGWABEBHOH; ERDEM; YILDIZ, 2018), sendo que um dos materiais obtidos a partir de estruturas lignocelulósicas são as nanoestruturas de celulose (NECs) com dimensões abaixo de 100 nm. Além disso, estas apresentam propriedades estruturais, ópticas, térmicas e biodegradabilidade que atraem a atenção de muitas empresas e pesquisadores que investigam e buscam melhorias para a sociedade por meio da nanociência e/ou nanotecnologia (JONOBI et al., 2015; KLEMM et al., 2018; MISHRA; SABU; TIWARI, 2018; TAYEB et al., 2018).

A expressão “nanocelulose”, utilizada por muitos autores, pode ser classificada como celulose fibrilar ou celulose contendo cristalitos com pelo menos uma dimensão na escala nanométrica. Ela pode ser obtida por meio de tratamentos químicos, mecânicos ou enzimáticos. Suas propriedades dependem do processo de obtenção (isolamento), ou seja, da eficiência da remoção da parte não-celulósica e dissolução da região amorfa.

A nanocelulose possui diversos atributos, dentre os quais a propriedade mecânica com valores médios de módulo de elasticidade na ordem de 100 GPa (SOUZA; LIMA; ROSA, 2019). Estes resultados são considerados melhores do que os materiais em dimensões

macrométricas, impactando no seu desempenho mecânico (MONDAL, 2017). Além disso, muitas de suas propriedades são relacionadas com as ligações intra e intermoleculares, ocasionadas pelos grupos hidroxila e heteroátomos que, em escala nanométrica, intensificam e interferem na energia do sistema (NISHIYAMA et al., 2008; GARCÍA et al., 2016b). Como a celulose apresenta regiões cristalinas e amorfas, em nanoescala, esta pode apresentar diferentes morfologias, como os nanocristais de celulose (NCC), nanofibrilas de celulose (NFC) e a nanocelulose obtida pela rota bacteriana (NCB) (TUZZIN et al., 2016; DUFRESNE, 2017; KLEMM et al., 2018; MISHRA; SABU; TIWARI, 2018; MOTAUNG; LINGANISO, 2018; SHAGHALEH; XU; WANG, 2018; TAYEB et al., 2018; TAN et al., 2019).

Os primeiros registros referentes aos NCCs surgiram em 1940, por meio da obtenção destes pela rota química, ou seja, pela hidrólise ácida da polpa de madeira e algodão (BORNSCHEUER; BUCHHOLZ; SEIBEL, 2014). A partir da descoberta deste novo material em nanoescala, os estudos intensificaram-se para levá-lo para a escala industrial. Sua principal diferença com relação a outras formas de nanocelulose refere-se à sua estrutura rígida, resistente, com elevada pureza química e capacidade de ser completamente dispersa a partir do pó seco. Este material é considerado nano, porque possui seções transversais de 5-10 nm e comprimentos que variam de 100-200 nm, com uma estreita distribuição de tamanho.

Uma das rotas mais conhecidas para sua obtenção envolve o uso de ácido sulfúrico (hidrólise ácida), enxertando na superfície do nanocristal grupos de ésteres de sulfato, conferindo cargas negativas e estabilidade coloidal em água. Para otimizar este processo, a concentração de ácido, o tempo de hidrólise e a temperatura, ao serem modificados, propiciam efeitos significativos acerca das características e rendimentos deste material. Outras formas de obtenção deste material são empregadas, utilizando oxidação e hidrólise com ácidos clorídrico, bromídrico, cítrico, fosfórico, oxálico e maleíco, sendo que a escolha do ácido interfere diretamente na estabilidade coloidal, térmica e no tamanho da partícula e das cargas superficiais.

A hidrólise enzimática, por sua vez, propicia um benefício ambiental em relação à hidrólise ácida pois, no lugar dos ácidos fortes, utiliza a celulase, um tipo de enzima multicomponente, que possibilita a hidrólise restritiva e seletiva de fibras celulósicas (BORNSCHEUER; BUCHHOLZ; SEIBEL, 2014; LEE; HAMID; ZAIN, 2014).

As matérias-primas comumente empregadas para obtenção de nanocristais de celulose (NCCs) são algas, bactérias, tunicados, sendo que a fonte e pré-tratamentos afetam as dimensões do nanocristal obtido. Porém, nos últimos anos, novas fontes de NCCs vêm sendo objeto de pesquisas, como o abacaxi, bambu, casca de arroz, pseudocaemas de banana, além de resíduos agrícolas e florestais (RHIM; REDDY; LUO, 2015; MONDAL, 2017; KLEMM et al., 2018; MISHRA; SABU; TIWARI, 2018; TAYEB et al., 2018; TAN et al., 2019).

Como os NCCs têm abundância de grupos hidroxila em sua superfície, este fato os torna passíveis de modificações superficiais como, por exemplo, a enxertia por um processo de funcionalização, que depende da compatibilidade química, estabilidade coloidal e capacidade de formação de pontes de hidrogênio. Em materiais, podem ser aplicados em diversas áreas como óleo e gás para uso em cimentos, agentes de desbaste de cisalhamento e agentes de reforço em polímero; para desenvolvimento de cosméticos, fármacos, alimentos, embalagens, meio ambiente e biomedicina, em função de suas propriedades de baixa toxicidade, inércia química e estabilização de interfaces e na área de tintas, adesivos, revestimentos e compósitos (DUFRESNE, 2013; KLEMM et al., 2018; MISHRA; SABU; TIWARI, 2018).

As nanofibrilas de celulose (NFCs) são obtidas por processos “*top-down*”, que consistem na desconstrução das microfibrilas de celulose, com regiões amorfas. Esta desconstrução de fibras naturais pode ser realizada mecanicamente, pela submissão das fibras a altas forças de cisalhamento, produzindo a chamada nanofibrila de celulose ou microfibrila de celulose com alta razão de aspecto (diâmetro em escala nanométrica, em forma de fibra com comprimento na escala micrométrica). Este tipo de nanocelulose não apresenta homogeneidade em suas dimensões, pois a forma de obtenção – por esforço mecânico - não promove uma distribuição homogênea de energia durante os processos de isolamento, resultando em uma nanocelulose com formato irregular.

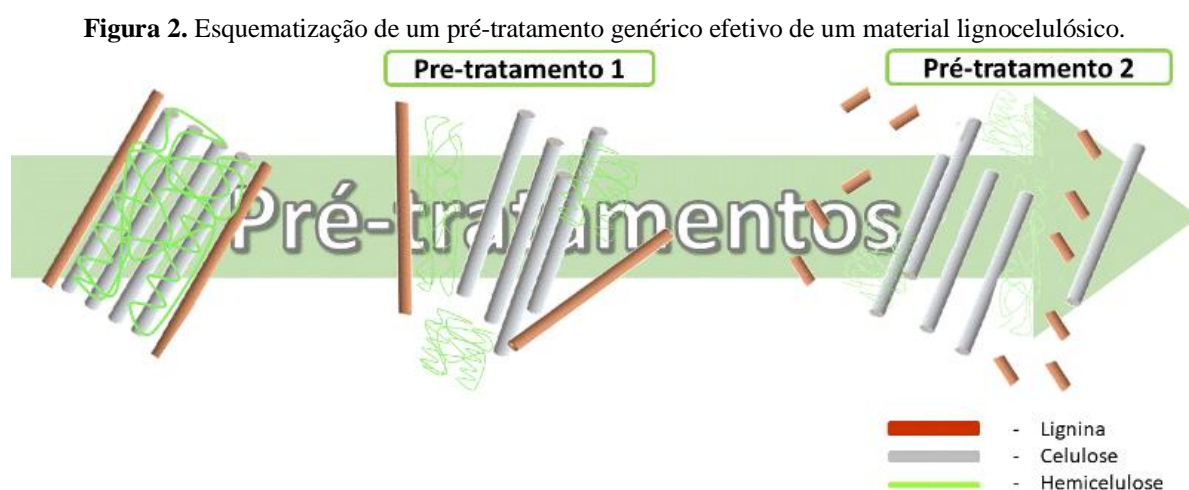
O termo “microfibrila de celulose ou nanofibrila de celulose” foi primeiramente utilizado por Herrick e Turbak em 1983, no Centro de Pesquisas Raynoier em Washington, USA, ocasião na qual os pesquisadores reportaram, em duas publicações, as propriedades químicas e físicas das duas estruturas e suas respectivas aplicações (DUFRESNE, 2017; KLEMM et al., 2018).

Para que estas nanofibrilas de celulose apresentem dimensões e tamanhos mais regulares, a matéria-prima pode ser submetida a tratamentos químicos, mecânicos ou

enzimáticos para remoção de constituintes lignocelulósicos (lignina, hemicelulose e extrativos), o que facilita a desfibrilação e desconstrução da fibra lignocelulósica, propiciando assim a obtenção das microfibrilas de celulose (YI et al., 2014; KLEMM et al., 2018). Os tratamentos prévios podem auxiliar a superar a recalcitrância da parede celular da planta, em outras palavras, a resistência à quebra da parede celular.

A retirada de materiais como lignina e hemicelulose não é um processo de simples execução, dada a recalcitrância extrema da celulose cristalina que, muitas vezes, é cercada por lignina e hemicelulose. Para que um pré-tratamento seja efetivo e apresente bons rendimentos, este necessita cumprir alguns critérios, os quais consistem em extrair celulose pura, prevenindo a perda de celulose; ser financeiramente rentável; consumir menos energia e produzir menos resíduos tóxicos (POTAPOVA et al., 2011; BALI et al., 2015; RAJINIPRIYA et al., 2018).

A existência destes biopolímeros (lignina e hemicelulose) é um dos fatores que limitam rendimentos satisfatórios no isolamento das NECs, pois dificulta o acesso à região cristalina e a remoção da região amorfa da celulose. Estes procedimentos de pré-tratamento geralmente antecedem a etapa de hidrólise; neles ocorre a dissolução da hemicelulose e lignina, favorecendo o acesso às microfibrilas. Um exemplo é o ataque das enzimas à estrutura da fibra lignocelulósica, desprotegendo as microfibrilas de celulose. Na Figura 2 é possível observar que, com o pré-tratamento 1, pode-se abrir a estrutura da fibra e, no pré-tratamento 2, intensificar este processo, assim facilitando a quebra da estrutura cristalina até a escala nanométrica (BORNSCHEUER; BUCHHOLZ; SEIBEL, 2014).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Uma diversa gama de pré-tratamentos pode ser aplicada, dependendo do tipo de nanocelulose que se deseja obter e do tipo de matéria-prima utilizada. Pré-tratamentos físicos, como a moagem e trituração, consomem altíssima quantidade de energia (por volta de 20.000-30.000 kWh/t) ao passo em que os pré-tratamentos químicos e enzimáticos reduzem em cerca de 20 vezes o gasto energético, comparado com o método mecânico. Os pré-tratamentos químicos ocasionam um gasto energético de 1000 kWh/t, onde hidrólise ácida, hidrólise alcalina, oxidação, solventes orgânicos e líquidos iônicos podem quebrar os íons hidrônio na biomassa e as ligações inter e intramoleculares entre a hemicelulose e a lignina, facilitando os processos de isolamento (LEE; HAMID; ZAIN, 2014; CHOWDHURY; HAMID, 2016; RAJINIPRIYA et al., 2018).

Neste trabalho, os pré-tratamentos utilizados foram a mercerização, também conhecida como pré-tratamento alcalino, ou seja, o uso de hidróxido de sódio (NaOH), que é um processo químico que remove de forma eficaz a estrutura da lignina e hemicelulose presentes na matéria-prima. Isso ocorre por meio de reações de saponificação, resultando em uma solvatação parcial da hemicelulose e a quebra das ligações presentes entre a lignina e a hemicelulose, resultando em uma elevada susceptibilidade e exposição das microfibrilas para os processos de isolamento. Consequentemente, isso aumenta também o grau de cristalinidade e o processo de branqueamento utilizando um agente de oxidação – peróxido de hidrogênio (H_2O_2) - e, por reações de oxidação, é promovida a solubilização da lignina e da hemicelulose. Este é um dos métodos mais eficazes e também ambientalmente amigável, pela baixa toxicidade do peróxido de hidrogênio ao meio ambiente (SHEN et al., 2011; LEE; HAMID; ZAIN, 2014; YI et al., 2014; JONOOBI et al., 2015).

Como já mencionado, as nanofibrilas de celulose são obtidas por meio de processos sob alta força de cisalhamento, nos quais ocorre uma homogeneização da suspensão contendo a matéria-prima, que é conduzida através de um capilar fino no qual é submetida a grandes forças compressivas. Estas forças desfibrilam e desconstroem a matéria-prima para a formação das microfibrilas. A moagem consiste de um tratamento mecânico no qual o material é submetido à fricção entre discos que movimentam-se, em alta velocidade, em lados opostos e cortam o material por fricção ou ainda por impacto de objetos, como no moinho de bolas; neste caso, o material é desconstruído pela rotação de um moinho de bolas que, ao rotacionarem, adquirem energia potencial e, ao entrar em contato com o material transferem ao mesmo esta

energia, de modo a promover sua desfibrilação, dando origem às microfibrilas. Neste processo, o tempo e a rotação são os parâmetros-chave para obter diversos tamanhos e dimensões de nanoestruturas, adequadas a aplicações específicas. O *cryocrushing* é um dos métodos nos quais pode-se obter diâmetros de microfibrilas compreendidos entre 0,1 e 1 μm , por meio da imersão do material em nitrogênio líquido com posterior moagem em alta velocidade.

Outra forma de obter nanofibrilas de celulose é pela utilização da ultrassonificação de alta intensidade, ou seja, uma suspensão do material é submetida à energia de um dispositivo de ultrassom no qual, através do fenômeno de cavitação, microbolhas interpenetram o material, promovendo micro explosões obtendo, assim, as NFCs. Para que se tenha o controle do processo, parâmetros como massa, distância de trabalho (área entre a ponteira do dispositivo e o interior da suspensão), tempo e potência devem ser monitorados para que se possa obter uma dimensão e tamanho desejados (TONOLI et al., 2012; DUFRESNE, 2017; TAYEB et al., 2018).

A nanocelulose bacteriana (NCB) é um tipo de nanocelulose, provenientes de bactérias que são derivadas de várias espécies comuns de fermentação, particularmente do tipo *Gluconacetobacter xylinus*. A NCB, depois de isolada, pode apresentar inúmeros padrões de formato, como folhas, esferas, tubos, agregados fibrosos ou de polpa produzida. A geometria das NCB pode variar dependendo dos tratamentos posteriores, como nanocristais em forma de agulha, que podem ser alcançados por degradação ácida, oxidativa ou enzimática de frações amorfizadas. Uma particularidade da nanocelulose bacteriana ocorre pela estrutura nanofibrilar 3D, que oferece propriedades adicionais diferenciadas da celulose vegetal, com melhoria nas propriedades mecânicas (módulo de elasticidade e máxima resistência a tração), térmicas (estabilidade térmica), com maior cristalinidade e grau de polimerização. A nanocelulose bacteriana pode ter uma ampla gama de aplicações industriais, em produtos têxteis, cosméticos, em embalagens alimentícias, sendo que o maior campo de aplicações na assistência à saúde, na qual é aplicada para o desenvolvimento de fármacos (MISHRA; SABU; TIWARI, 2018).

Atrelado aos processos de isolamento, a ultrassonificação é uma das metodologias que pode auxiliar no impedimento da aglomeração das nanoestruturas em solução, pois estas podem facilmente aglomerar pela presença das hidroxilas em sua estrutura. Portanto, a ultrassonificação permite o espalhamento e liberação das estruturas presentes nas suspensões

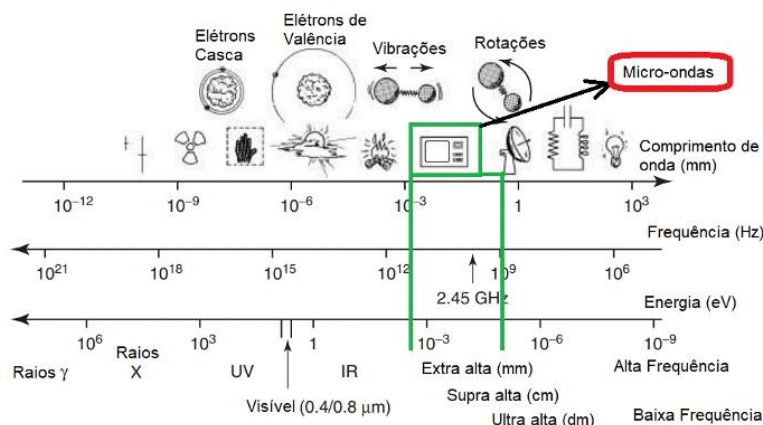
obtidas pelo isolamento, ou seja, melhora a dispersão, promovida por cavitação do sistema (FILSON; DAWSON-ANDOH; SCHWEGLER-BERRY, 2009; SINGH et al., 2017).

2.4. Metodologias de obtenção de nanocelulose por reações assistidas por micro-ondas: efeitos e tecnologia aplicada

Uma das alternativas para aumentar o rendimento de NECs isoladas e tornar a distribuição de tamanho de partículas mais estreita, buscando melhorar suas propriedades e otimizar os gastos energéticos dos seus processos de obtenção, é a utilização de processos combinatórios, ou seja, união de processos de pré-tratamento ou de isolamento; assim, busca-se intensificar e melhorar as características do produto final (CHOWDHURY; HAMID, 2016; SINGH et al., 2017; HOSSEINMARDI et al., 2018; ZHAI et al., 2018) .

A tecnologia de micro-ondas é uma das melhores alternativas para utilização em processos combinatórios, pois promove o aquecimento do meio a partir da energia da irradiação de micro-ondas, o que melhora a eficácia das reações químicas. Isso impacta e interfere diretamente na nanoestrutura obtida e nos parâmetros de processo, como tempo reacional, uso de reagentes e no rendimento final (TIERNEY; LIDSTRÖM, 2005; BRUM et al., 2009; KAPPE; DALLINGER; MURPHREE, 2009; BAGHBANZADEH et al., 2011; BOGDAL, 2011; BINOD et al., 2012; MONTEIL-RIVERA et al., 2012; XIE et al., 2016b, 2016a; CHOWDHURY; HAMID, 2016; SINGH et al., 2017; CHING; HARITOS; TANKSALE, 2017; ISAAC et al., 2018; PRIECEL; LOPEZ-SANCHEZ, 2018).

A irradiação de micro-ondas é proveniente de ondas eletromagnéticas na região de 1 mm à 1 m de comprimento de onda (λ) e frequência de 300 MHz a 300 GHz, como ilustrado na Figura 3.

Figura 3. Ilustração do espectro eletromagnético.

Fonte: Adaptado de LOUPY (2006).

O micro-ondas propicia um aquecimento rápido, com baixas energias, logo as empresas que trabalhavam com reações químicas que exigiam aquecimento em seus reatores começaram a investir na irradiação por micro-ondas, pelo ganho energético e econômico que este tipo de tecnologia proporciona (KAPPE; DALLINGER; MURPHREE, 2009; BOGDAL, 2011). No ramo industrial, o aquecimento por micro-ondas começou a substituir o aquecimento convencional em processos de vulcanização da borracha e polimerização de poli(metacrilato) de metila e poliestireno (PS), promovendo melhorias no processo de catálise. Além disso, esta tecnologia acelera as reações com baixo gasto energético, caracterizando-o como uma técnica barata e mais sustentável.

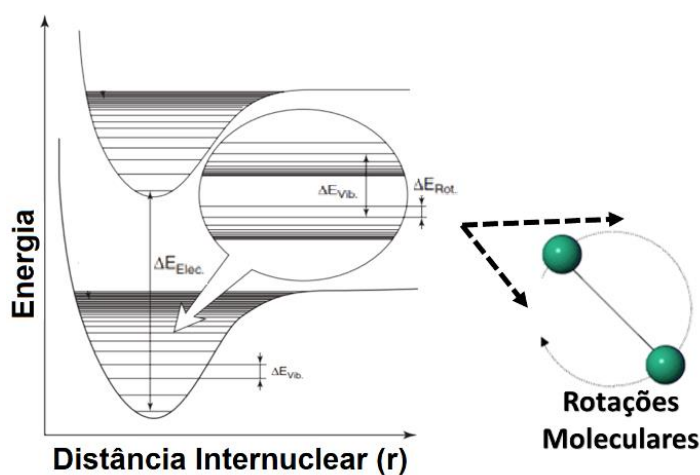
Com o passar dos anos, a irradiação por micro-ondas disseminou-se em vários outros ramos da indústria química, substituindo definitivamente o aquecimento convencional, em função de suas características, como tempos de aquecimento mais curtos, acúmulo de energia no sistema, altíssima eficiência energética e viabilidade de uma ampla faixa de temperatura de trabalho, resultando em um aquecimento volumétrico e uniforme. Adicionalmente, como comentado anteriormente, o rendimento reacional foi incrementado levando a diversos ganhos em custo-benefício para a indústria (BAGHBANZADEH et al., 2011; BOGDAL, 2011; CHOWDHURY; HAMID, 2016; XIE et al., 2016a, 2016b).

Como consequência, metodologias químicas assistidas por micro-ondas vem sendo investigadas para síntese de compostos orgânicos (como os peptídeos), na química de

polímeros, na ciência dos materiais, na nanotecnologia e nos processos bioquímicos (BAGHBANZADEH et al., 2011).

A irradiação de micro-ondas promove o aquecimento pelas transições rotacionais dos elétrons, ou seja, a energia das micro-ondas interage com a matéria por meio das transições rotacionais presentes entre as bandas de valência dos materiais, assim como ilustrado na Figura 4 (BRUM et al., 2009; BAGHBANZADEH et al., 2011; MONTEIL-RIVERA et al., 2012; RICHEL; JACQUET, 2015).

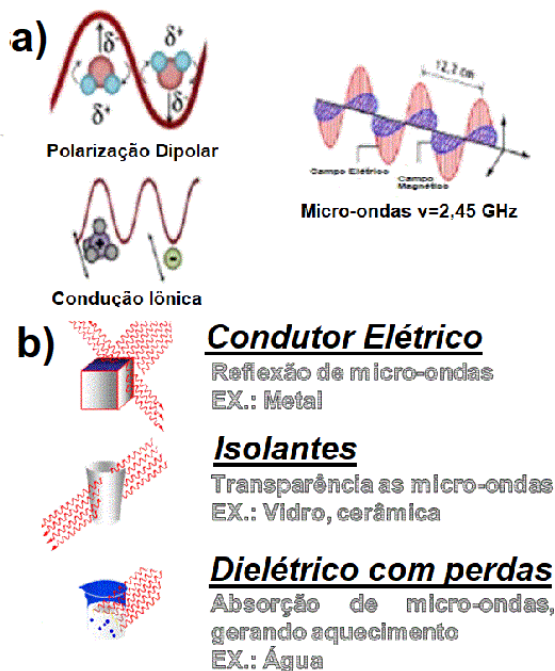
Figura 4. Ilustração das transições rotacionais das moléculas pela absorção da energia da irradiação de micro-ondas.



Fonte: Adaptado de LOUPY (2006).

A excitação que produz as rotações moleculares pelas transições rotacionais ocorre por efeitos de polarização dipolar e condução iônica (para materiais constituídos por íons ou substâncias com alguma polaridade), quando as micro-ondas interagem com a matéria, como ilustrado na Figura 5.

Figura 5. a. Ilustração da polarização dipolar e condução iônica das substâncias **b.** Formas de interação do micro-ondas com os materiais.



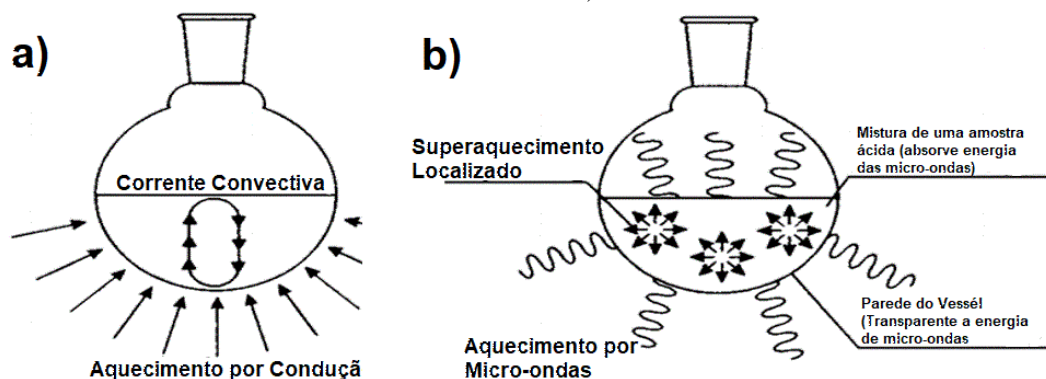
Fonte: Elaborado pelo autor.

Outro ponto importante a ser discutido permeia o tipo de material e a interação da energia das micro-ondas, absorvida pela matéria. Quando o material reflete a energia incidida das micro-ondas, este se denomina material condutor (caso dos metais). Se o material é transparente às micro-ondas, este caracteriza-se como isolante, como o são o vidro e a cerâmica, por isso, neste trabalho as reações conduzidas no micro-ondas foram realizadas em um recipiente de vidro (BOGDAL, 2011; PRIECCEL; LOPEZ-SANCHEZ, 2018).

Outro tipo de fenômeno, o qual interfere diretamente no meio reacional, ocorre quando há a absorção das micro-ondas e, em função do fenômeno de polarização dipolar, há a formação de “*hot spots*”, gerando assim aquecimento em todo o sistema. Este tipo de “material” é denominado dielétrico, como a água e a lignina (LOUPY, 2006; BAGHBANZADEH et al., 2011; MONTEIL-RIVERA et al., 2012; RICHEL; JACQUET, 2015; ISAAC et al., 2018).

Além dos fenômenos (polarização dipolar e condução iônica) e do tipo de interação com a matéria, a energia promovida pela irradiação de micro-ondas promove efeitos térmicos e não-térmicos, ou seja, aqueles que interferem na temperatura e aqueles que não interferem diretamente na temperatura, respectivamente, como descritos na Figura 6.a e b.

Figura 6. a. Aquecimento convectivo (convencional) **b.** Aquecimento uniforme e volumétrico (irradiação de micro-ondas).

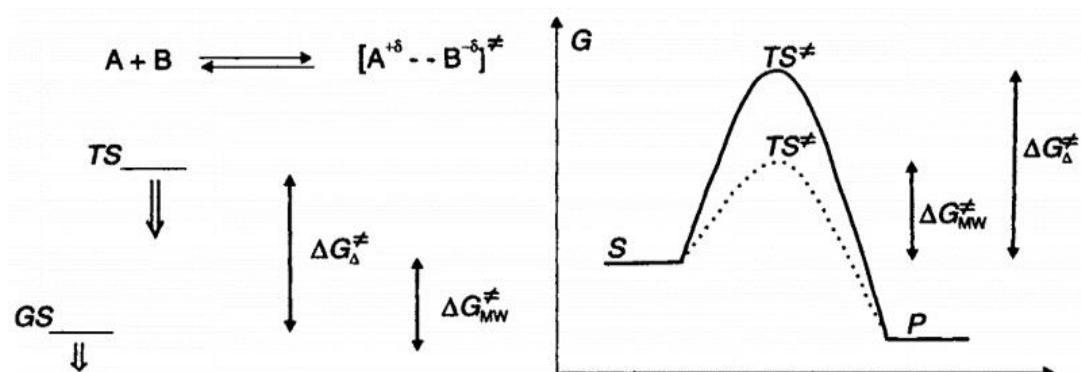


Fonte: Adaptado de (LOUPY, 2006; BOGDAL, 2011; RICHEL; JACQUET, 2015).

Na Figura 6.a., é ilustrado o aquecimento convectivo em que não há um acúmulo de energia e muito menos um aquecimento uniforme e volumétrico. Portanto, a tecnologia da irradiação de micro-ondas em sistemas reacionais propicia melhoria na dissipação de energia a partir das transições rotacionais dos elétrons (também conhecido por aquecimento dielétrico, onde há perda de energia pelo fenômeno de polarização dipolar, que dissipa melhor a energia em forma de calor por todo o sistema). Nesta condição, ocorre uma distribuição uniforme de temperatura, como exemplificado na Figura 6.b. Além disso, pode haver o efeito de superaquecimento pois, como há a dissipação de energia, esta promove intensificação da agitação das moléculas, por meio do aparecimento dos “*hot spots*” produzidos pela relaxação dielétrica dos elétrons excitados para níveis rotacionais (TIERNEY; LIDSTRÖM, 2005; LOUPY, 2006; KAPPE; DALLINGER; MURPHREE, 2009).

Outro tipo de efeito é o não térmico, que interfere durante as reações, promovendo alteração na mobilidade e difusão das moléculas. O aumento das colisões das moléculas, como decorrência dos efeitos térmicos, possibilita a diminuição da energia de ativação das reações, diminuindo o tempo de reação, conforme ilustrado na Figura 7.

Figura 7. Ilustração dos efeitos não térmicos durante uma reação, evidenciando a modificação da energia de ativação do sistema.



Fonte: Adaptado de (LOUPY, 2006; BOGDAL, 2011; RICHEL; JACQUET, 2015).

Em função de seus benefícios, a irradiação de micro-ondas vem sendo aplicada visando o isolamento de NECs, como descrito por Chowdhury e Hamid, que obtiveram nanocristais de celulose da juta, usando também pré-tratamentos alcalino (NaOH) e oxidante (H₂O₂) assistidos por micro-ondas. O isolamento foi realizado com ácido sulfúrico e líquido iônico (cloreto de 1-etil 3-metilimidazólio), utilizando ultrassonificação. Neste trabalho, foi possível perceber também que a irradiação de micro-ondas gerou aquecimento volumétrico e uniforme e diminuiu o tempo de reação. Observou-se que as amostras apresentaram elevada cristalinidade, diminuição da estabilidade térmica e desfibrilação, o que comprova que a energia absorvida durante a irradiação de micro-ondas deslignificou a fibra, facilitando assim o processo de isolamento (CHOWDHURY; HAMID, 2016).

Singh e colaboradores, assim como Chowdhury e Hamid, buscaram obter nanocelulose de algas marinhas e utilizaram o pré-tratamento assistido por micro-ondas, resultando na redução do tempo de aquecimento e propiciando uma deslignificação eficiente, com remoção efetiva dos componentes lignocelulósicos (lignina e hemicelulose). Percebeu-se o aumento de cristalinidade de 2% para 6% e a abertura de fibra (SINGH et al., 2017). Liu e colaboradores também utilizaram as micro-ondas durante o pré-tratamento de hidrólise alcalina, com posterior isolamento por microfluidização, onde o micro-ondas reduziu significativamente os percentuais de lignina e hemicelulose. Neste trabalho houve o aumento da cristalinidade e das propriedades térmicas da fibra resultante. Segundo o autor a metodologia utilizada é considerada ambientalmente amigável (LIU et al., 2017a).

Xu e colaboradores realizaram pré-tratamento alcalino assistido por micro-ondas na polpa *fluff*. Foi observada uma diminuição na intensidade dos grupos hidroxila presentes na celulose e relacionou-se com a diminuição da interação intermolecular entre as microfibrilas e componentes lignocelulósicos; além disso percebeu-se também uma diminuição do grau de polimerização das fibras obtidas (XU; XU; YUE, 2017).

A tecnologia de micro-ondas vêm sendo desenvolvida visando a aplicação nos pré-tratamentos, bem como no processo de isolamento, a exemplo dos trabalhos de Lu e colaboradores, onde nanocelulose foi obtida utilizando hidrólise ácida assistida por micro-ondas (LU et al., 2013). Filson e colaboradores obtiveram nanocristais de celulose por hidrólise enzimática assistida por micro-ondas, inferindo que a taxa de aquecimento convencional é menor do que a taxa de aquecimento utilizada pelo uso da irradiação por micro-ondas (FILSON; DAWSON-ANDOH; SCHWEGLER-BERRY, 2009). Um desafio que ainda está sendo resolvido pela indústria é a transposição da escala laboratorial para a industrial, na qual o ganho econômico poderia não ser muito pronunciado, especialmente quando da utilização de hidrólise ácida, uma vez que a vida útil do reator poderia ser comprometida. (BRUM et al., 2009; LU et al., 2013; RICHEL; JACQUET, 2015) .

Neste trabalho são apresentados os resultados do uso da tecnologia de micro-ondas nos pré-tratamentos – alcalino e oxidante - utilizando peróxido de hidrogênio na etapa de branqueamento. Procurou-se investigar o efeito da variação do tempo reacional e da potência de micro-ondas, visando obter os melhores parâmetros para o isolamento, utilizando um forno micro-ondas convencional.

2.5. Modificação Superficial de Nanocelulose com Surfactantes

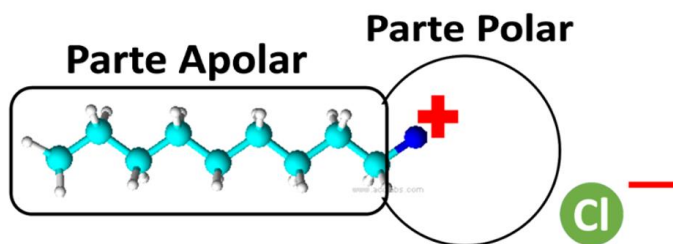
A nanocelulose é um material nanoestruturado com abrangentes áreas de aplicação, por exemplo no desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos. Para que haja uma melhoria em suas propriedades, pesquisadores da academia e da indústria vêm buscando, nos últimos anos, o aumento nas interações entre a estrutura da celulose e da matriz, assim promovendo uma melhor adesão e interação da nanopartícula/matriz polimérica. A adição de agentes de compatibilização, como anidrido maleíco, possibilita a melhoria destas interações (LIN, 2016; ROL et al., 2019).

Outra estratégia consiste na modificação superficial da nanocelulose por surfactantes, promovendo interações eletrostáticas ou estéricas entre a nanocelulose e a matriz, em função da natureza anfifílica da molécula de surfactante. A modificação impede a aglomeração das nanopartículas por impedimento estérico ou interações eletrostáticas, quando cargas entre os constituintes estão envolvidas (DALTIM, 2011; ABITBOL; MARWAY; CRANSTON, 2014; HABIBI, 2014; ROJAS et al., 2014; TADROS, 2014; RICHEL; JACQUET, 2015; ZHOU et al., 2016; PRATHAPAN et al., 2016; TARDY et al., 2017; LIN et al., 2017a; MARIANO et al., 2018; ROL et al., 2019).

Os surfactantes/tensoativos são agentes ativos superficiais, predominantemente constituídos de moléculas anfifílicas, constituídas de uma porção não-polar hidrofóbica e uma porção polar, iônica e hidrofílica, o que significa dizer que este tipo de molécula possui, simultaneamente, uma parte polar e uma apolar. A parte apolar geralmente origina-se de uma cadeia carbônica, solúvel em hidrocarbonetos e a parte polar, de átomos com concentração de cargas eletrostáticas, formando assim pólos negativos e/ou positivos, responsáveis pela sua solubilidade em água (DALTIM, 2011; TADROS, 2014).

Os tensoativos são classificados pela polaridade que essas moléculas apresentam em função da parte hidrofílica, sendo definidos, a partir do tipo de carga que a parte polar adquire, quando dissociados em meio aquoso, como aniônicos, catiônicos, não-iônicos e anfóteros. Os tensoativos que atuam por cargas eletrostáticas são os aniônicos e catiônicos, também chamados de iônicos. Os aniônicos caracterizam-se pela existência da parte apolar formada por uma cadeia carbônica e da parte polar por um ânion; quando dissociados em meio aquoso, o contra-íon dissolve-se e a parte polar adquire um caráter aniônico, sendo que os grupos carboxilatos, sulfatos, sulfonatos e fosfatos aniônicos caracterizam a parte polar deste tipo de surfactante. Os catiônicos são formados por uma parte polar carregada positivamente, sendo que esta característica pode propiciar melhor interação com superfícies nas quais há cargas negativas, por interação eletrostática, como exemplificado na Figura 8.

Figura 8. Estrutura de um tensoativo catiônico.



Fonte: Elaborado pelo autor.

De modo geral, os surfactantes catiônicos apresentam ao menos um átomo de nitrogênio como carga positiva, sendo os grupos funcionais amina e sal quaternário de amônio comuns nestas estruturas; o primeiro é extremamente sensível ao pH no qual é dissociado e o segundo independe do pH para que a dissociação ocorra. Além disso, apresentam características interessantes, capazes de baixar a tensão superficial, formando micelas em meio aquoso ou hidrofóbico; por possuir carga positiva, podem ser facilmente adsorvidos em substratos carregados negativamente, ou seja, na maioria dos substratos naturais (TADROS, 2017; HOSSEINMARDI et al., 2018).

Além destes tensoativos, há outros dois tipos, que se diferenciam quanto à interação que podem promover ao meio. Os não-iônicos apresentam ausência de cargas verdadeiras e os anfóteros comportam-se como tensoativo aniônico ou catiônico, sendo influenciados pelo pH presente do meio (DALVIN, 2011; TADROS, 2014; TARDY et al., 2017).

Tensoativos catiônicos são o tipo de tensoativo comumente empregado e apresentam eficácia na modificação superficial das nanoestruturas de celulose, para posteriores aplicações em nanocompósitos, por exemplo. Brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), tensoativo catiônico constituído de parte polar do sal quaternário de amônio e parte apolar de radicais alquila, associados a NECs, foram investigados quanto à capacidade do CTAB em acoplar drogas hidrofóbicas anticâncer às NECs e promover uma liberação controlada de drogas. O CTAB pode, ainda, auxiliar na síntese de nanopartículas metálicas modeladas por NECs (ABITBOL; KLOSER; GRAY, 2013; DAI; FAN, 2013a; ABITBOL; MARWAY; CRANSTON, 2014; ROJAS et al., 2014; RUIZ-PALOMERO; SORIANO; VALCÁRCEL,

2016; ZHOU et al., 2016; HAQ et al., 2017; LIN et al., 2017a; TARDY et al., 2017; ROL et al., 2019).

Além destes exemplos, outros autores como Hu e colaboradores observaram que surfactantes e nanocristais de celulose podem ser aplicados em simultaneidade, com dois tipos diferentes de surfactantes, o brometo de cetiltrimetilamônio e o brometo de dodeciltrimetilamônio, com o objetivo de estabilizar emulsões pelo aumento da hidrofobicidade das nanopartículas, sem alcançar a CMC (Concentração Micelar Crítica) (HU et al., 2015). An e colaboradores utilizaram CTAB, com uma cadeia alquila (hidrofóbica) e um grupo amônio quaternário (hidrofílico), promovendo dispersão e estabilização das nanopartículas de prata e cristais de celulose, pelos grupos hidroxila presentes no nanocristal (AN; LONG; NI, 2016). Abitbol, Marway e Cranston mostraram que o CTAB funcionou para trocar íons sulfato da superfície das nanoestruturas, possibilitando melhoria na estabilidade coloidal e dispersão de nanocristais de celulose, oriundos de hidrólise ácida, promovendo hidrofobicidade e estabilidade à superfície dos NCCs. Além disso, os autores observaram agregação das nanopartículas, quando as mesmas foram modificadas com elevados teores de CTAB, promovendo valores altos de adsorção, o que indiretamente relaciona-se com o ponto de Concentração Micelar Crítica (CMC). Contudo, em concentrações menores, não houve a formação destes aglomerados, devido a interações eletrostáticas com valores de adsorção superficial pequena, mostrando uma adsorção eletrostática com presença de ligações não-cooperativas. Menores valores de adsorção fizeram com que o ponto de Concentração Micelar Crítica (CMC) não fosse atingido (ABITBOL; MARWAY; CRANSTON, 2014). Rehman e colaboradores estudaram a estabilidade coloidal de nanocristais de celulose da palha de milho, provenientes da hidrólise ácida, modificados com brometo de hexadeciltrimetilamônio, obtendo uma ótima estabilidade coloidal, para concentrações menores de surfactante em suspensão coloidal (REHMAN et al., 2017).

Geralmente, a modificação da nanocelulose para criação de superfícies hidrofóbicas geralmente é feita em duas etapas, inicialmente a superfície na qual se deseja modificar é reduzida à escala nanométrica e após é feito o tratamento superficial com o surfactante, em meio aquoso (REVERDY et al., 2018). Porém, também há a possibilidade de modificação durante o isolamento, ou seja, utilizar o meio reacional aquoso adicionando o surfactante para auxiliar nos processos de isolamento (CAI et al., 2016; LIN et al., 2017a). Os trabalhos mais

recentes modificam a nanocelulose com surfactante durante o isolamento enzimático. Segundo Lin et al (2017), a adição de surfactantes durante o processo de isolamento enzimático reduz custos e aumenta a eficiência de produção, isso porque as moléculas do tensoativo aderem às partículas em suspensão e assim homogeneiza o transporte enzimático, assim melhorando a eficiência do isolamento (LIN et al., 2017b).

Com base nos resultados descritos na literatura, as nanoestruturas de celulose foram modificadas, buscando identificar uma concentração ótima de surfactante em termos de estabilidade coloidal, a partir de vários métodos de isolamento. Para isso, buscou-se uma melhor compreensão a respeito da adsorção das cargas superficiais nas NECs.

3. Objetivos

O objetivo desta dissertação consiste em isolar nanoestruturas de celulose (NECs) a partir de resíduos de eucalipto, com pré-tratamentos não-assistidos e assistidos por micro-ondas, seguidos do isolamento das nanoestruturas por métodos de isolamento ácido e enzimático, com posterior modificação superficial por surfactante catiônico CTAB, e também com adição de surfactante catiônico CTAB durante a hidrólise enzimática.

3.1. Objetivos Específicos

- Determinar a eficiência no pré-tratamento das fibras de eucalipto nas etapas de pré-tratamentos (mercerização e branqueamento) para remoção dos extrativos, hemicelulose e lignina, sem ou com uso de micro-ondas;
- Avaliar a eficácia de diferentes tempos de reação e potências de micro-ondas nos pré-tratamentos, procurando elucidar os melhores parâmetros para elevada deslignificação da fibra para obtenção de nanoestruturas de celulose, com tamanho de partículas mais homogêneos;
- Elucidar quais os efeitos e interações que a irradiação de micro-ondas promove durante a remoção da lignina, hemicelulose e extrativos;
- Avaliar o efeito do uso de micro-ondas nas nanopartículas obtidas pelos pré-tratamentos, nos métodos de isolamento hidrolítico (ácido/enzimático) das nanoestruturas de celulose;

- Aferir e propor se há a necessidade de melhoria das características das nanopartículas com modificação superficial a partir do uso de surfactante catiônico para possível aplicação em nanocompósitos biodegradáveis.

- Avaliar o impacto do surfactante durante a hidrólise enzimática, em função das características das partículas obtidas e se houve melhor estabilização das NECs pelo emprego do surfactante.

4. Parte Experimental

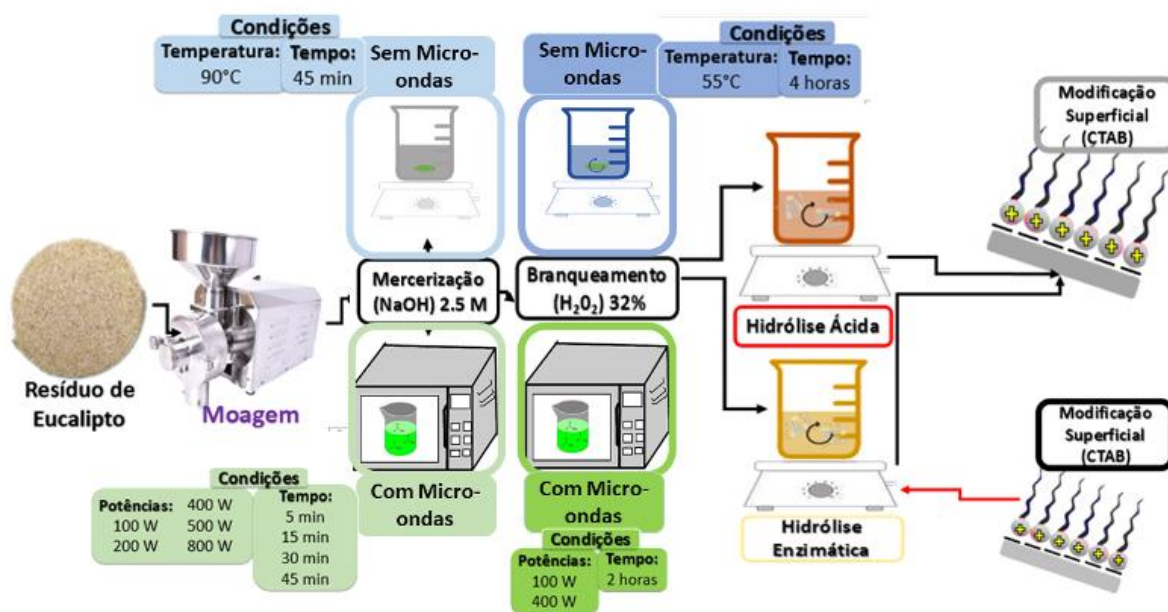
4.1. Materiais

Resíduos florestais de eucalipto (*Eucalyptus citriodora*) foram obtidos na forma de serragem, após os processos de colheita e corte, no estado de Mato Grosso. Para os pré-tratamentos de resíduos de eucalipto foram utilizados uma solução de hidróxido de sódio (99% de pureza) (NaOH) (2,5 M m/v), oferecido pela Casa Americana, Brasil e peróxido de hidrogênio (36% de pureza) (H₂O₂) (32% v/v) e também (16% v/v), adquirido na Casa Americana, Brasil. Posteriormente, para o isolamento da nanocelulose por meio da hidrólise ácida, foi utilizado ácido sulfúrico P.A. (98%) (H₂SO₄), como rota de isolamento químico, adquirido de CAAL, Brasil e, para o isolamento enzimático, foram utilizadas enzimas do tipo celulase, Cetec Cellic e HTec, Novozymes, Brasil e citrato de sódio e ácido cítrico, 99,9% de pureza, Synth, Brasil. Para a modificação superficial, foi utilizado o surfactante catiônico Brometo de Cetiltrimetilamônio (CTAB) Cetremide (C₁₉H₄₂BrN, Peso Molecular: 364,45 g/mol), fornecido pela Casa Americana, Brasil.

4.2. Métodos

Na Figura 9 são descritas todas as etapas da metodologia desenvolvidas durante o mestrado.

Figura 9. Descrição das etapas e detalhamento das condições para condução da metodologia aplicada neste trabalho.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para aumentar a área superficial, o resíduo de serragem de eucalipto foi moído em moinho de facas, modelo Tecnal TE-625 (Piracicaba, SP, Brasil). Posteriormente, as fibras de eucalipto moídas foram secas em estufa (Marconi) a 70°C durante 24h para remoção da umidade presente nas fibras.

Na sequência, as fibras secas foram submetidas a mercerização (pré-tratamento alcalino) com hidróxido de sódio (NaOH), em concentração de 2,5 M (m/v) (KAUSHIK; SINGH, 2011; SINGH et al., 2017) por metodologias não-assistida (S-M) e assistida (C-M) por micro-ondas usando um forno micro-ondas convencional Electrolux, modelo MEP41 com potência nominal de 1000W e 10 níveis de potência.

A metodologia não-assistida por micro-ondas ocorreu sob agitação magnética constante, a 90°C durante 45min e, na assistida por micro-ondas, foram utilizadas variações de tempo e potência, em 5, 15, 30 e 45 min e 100W, 200W, 400W, 500W e 800W, respectivamente, conforme descrito na Tabela 1. Para cada reação, a temperatura alcançou 100°C, para todas as variações de tempo e potência. Após cada reação as amostras foram filtradas a vácuo, lavadas com água destilada até pH neutro e secas em estufa por 24 horas a 70°C.

Tabela 1. Potências e tempos utilizados na mercerização (NaOH) assistida por micro-ondas.

Potência (W)	Tempos (Minutos)			
	5min	15min	30min	45min
100 W	X	X	X	X
200 W	X	X	X	X
400 W	X	X	X	X
500 W	X	X	X	X
800 W	-	X	X	-

Além disso, foram realizadas reações somente com água assistidas por micro-ondas nas variações de 30min, em 100W, 400W e 800W.

Posteriormente a estas reações mercerização, as amostras foram submetidas ao branqueamento, utilizando peróxido de hidrogênio (H_2O_2), em solução de 32% (v/v) por metodologias não-assistida e assistida por micro-ondas (CHOWDHURY; HAMID, 2016; SINGH et al., 2017), sendo que no processo assistido por micro-ondas, houve a tentativa da diminuição da concentração do peróxido de hidrogênio 16% (v/v). Na metodologia não-assistida por micro-ondas, as reações foram realizadas a 55°C por 4h, sob agitação e na metodologia assistida por micro-ondas, foi utilizado somente um percentual nominal¹ de 400W por 2h, a partir de duas melhores condições quanto à deslignificação da fibra lignocelulósica. O material obtido foi filtrado a vácuo, neutralizado até pH neutro e seco em estufa por 24 horas a 70°C.

Para o isolamento das nanoestruturas de celulose, foram conduzidos dois tipos distintos de isolamento, ácido e enzimático. No isolamento ácido, foi utilizado ácido sulfúrico (H_2SO_4), com diferentes concentrações de ácido, de 45% e 35%, em massa, durante 45min, 1h30min, 2h15min, 3h00min, 5h00min e 8h00min para as amostras não-assistidas por micro-ondas e naquelas assistidas por micro-ondas, durante 1 hora a 45 °C. Decorrido o tempo de reação, o material obtido foi centrifugado a 15000 rpm, por 15 min a 20 °C. Para remoção do ácido sulfúrico, o material centrifugado foi submetido a um processo de diálise durante 6 dias.

¹ A potência nominal do micro-ondas utilizado é de 1000W, com 10 níveis de potência, caracterizando os percentuais nominais.

Posteriormente as amostras de nanocelulose foram secas em estufa com circulação de ar a 70 °C por 24 h.

Na hidrólise enzimática, as fibras branqueadas foram adicionadas em 40 mL de uma solução 50mM tampão de citrato de sódio (pH 5,6), em razão de 1:20 (amostra/solução tampão), com adição de complexo enzimático de celulase (Cetec Cellic e HTec), por 24, 48 e 72h, com posterior centrifugação a 15000 rpm por 15 min a 20°C. O material resultante foi filtrado utilizando funil de placa porosa número 2. Assim como nas NECS obtidas pela hidrólise ácida, as nanoestruturas obtidas pela hidrólise enzimática também foram secas em estufa com circulação de ar a 70 °C por 24 h.

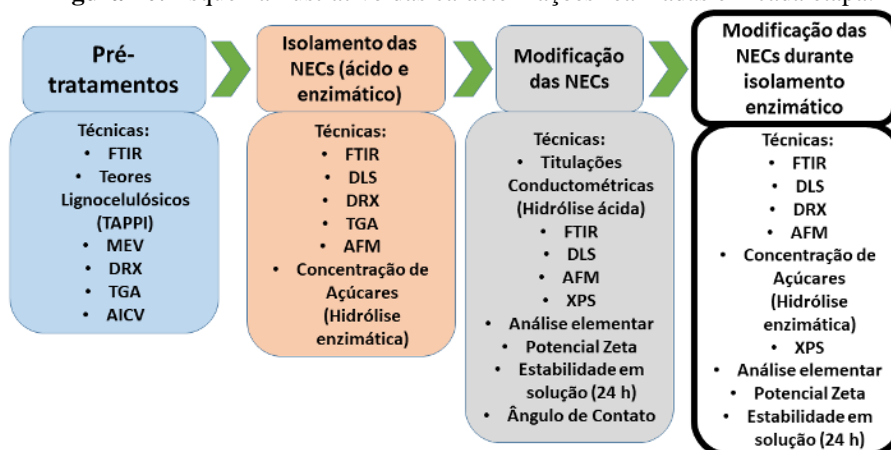
A modificação superficial das nanoestruturas de celulose foi realizada pela adição, a 0,2 g de nanocelulose, do surfactante CTAB nas proporções de 1, 3 e 5%, em solução, com agitação em meio aquoso por 24h, com posterior secagem do material obtido em estufa, por 24h a 70°C.

Além da modificação das NECS após o isolamento, também foi realizada a modificação durante o processo de isolamento das NECS por hidrólise enzimática. Portanto, as fibras pré-tratadas assistidas por micro-ondas, esta metodologia foi realizada em meio aquoso tamponado (pH 5,3) a 50 °C por 72 h em agitação constante, com uma mistura de enzimas Cetec Cellic e HTec, 5,4% (m/m) e 0,6% (m/m) (endoglucanase e exoglucanase) para cada grama de fibra, respectivamente; concomitantemente, diferentes concentrações (0,03mM, 0,3mM, 3,0mM) dos surfactantes catiônicos brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) (CAI et al., 2016; LIN et al., 2017a).

4.3. Caracterização das fibras pré-tratadas, das NECs e NECs modificadas

As caracterizações das fibras pré-tratadas, das NECs e NECs modificadas são destacadas na Figura 10, na qual mostra as técnicas utilizadas nas etapas metodológicas utilizadas.

Figura 10. Esquema ilustrativo das caracterizações realizadas em cada etapa.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para analisar as mudanças químicas dos componentes lignocelulósicos durante os pré-tratamentos, nos isolamentos (ácido e enzimático) e modificação superficial da celulose com surfactante catiônico CTAB foi utilizada a Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) em Espectrofotômetro Frontier 94942 (PerkinElmer, USA), usando o acessório de reflectância total atenuada, com resolução de 2 cm^{-1} , com 64 scans e faixa de varredura de $4000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$. Para as medidas, as amostras foram conformadas em forma de pastilhas, em prensa hidráulica, com pressão de 2 ton.

Foram realizadas quantificações do percentual de componentes lignocelulósicos presentes na fibra durante todos os processos de pré-tratamento, por meio de reações químicas, de acordo com a norma TAPPI (Embrapa), determinando o percentual de extrativos (TAPPI T 204, 1997), cinzas (TAPPI T 413, 1993), umidade (TAPPI T 421, 2002a), lignina insolúvel e solúvel (TAPPI T 222, 2002c), hemicelulose (TAPPI T 203, 2009) e alfacelulose (TAPPI T 203, 2009). Para a quantificação do teor de extrativos, uma aparelhagem de extração por Soxhlet foi utilizada. Em cada porta- amostra foram colocados 4,0 g de material a ser analisado. No balão de vidro, foi adicionado 100 ml de uma solução composta por etanol:acetona (Synth – Diadema, SP, Brasil) na proporção 1:2. Após a adição da amostra e reagentes no Soxhlet, o equipamento foi ligado a temperatura de $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ e o material ficou em refluxo durante 4 horas. Em seguida, a amostra foi retirada do porta-amostra e seca em estufa, a $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2 horas. O material seco foi transferido para o dessecador até a temperatura ambiente e então, calculado do teor de extrativos pela diferença de massa (TAPPI-204, 2007).

Para cálculo do teor de lignina, adicionou-se cerca de 1,0 g de material virgem ou após tratamentos, livre de umidade e extrativos, em um almofariz, juntamente com 17 ml de ácido sulfúrico 72% (m/m). A mistura foi macerada durante 10 minutos com auxílio de um pistilo, e deixou-se a mistura repousar por 24 horas. Após 24 horas, foi adicionada água destilada no almofariz para diluir o ácido sulfúrico a 4% (m/m). O conteúdo do almofariz foi transferido para um balão de fundo redondo e levado a um sistema de refluxo, sendo mantido sob aquecimento por 4 horas, a 100 °C. Em seguida, o material foi filtrado, sendo este processo interrompido na metade para remoção de uma alíquota do filtrado para a determinação de lignina solúvel. O precipitado foi recolhido e lavado com água destilada até obter um pH neutro, e colocado para secar em estufa a 105 °C por 4 horas. O material seco foi transferido para o dessecador até atingir temperatura ambiente e então, foi pesado para cálculo do teor de lignina insolúvel (TAPPI-222, 2006).

Para a determinação da lignina solúvel, foi utilizado o método de Goldschimid (1971), realizando uma varredura da absorbância de 280 nm e 215 nm. Com base nos valores obtidos, empregou-se a Equação 1, onde TLS representa o teor de lignina solúvel, A_{215} representa a absorbância a 215 nm e A_{280} a absorbância a 280 nm.

$$TLS = (4,53 * A_{215} - A_{280}) / 300 \quad (\text{Equação 1})$$

No teor de cinzas, em um cadinho previamente calcinado, foram adicionados 1,5 g de amostra virgem ou após tratamentos. O conjunto cadinho-amostra (previamente pesado) foi colocado em forno mufla a 600 °C por 4 horas. Em seguida, a temperatura decaiu até 200 °C. Quando a mufla atingiu esta segunda temperatura, o conjunto foi removido e colocado no dessecador até atingir temperatura ambiente. Após este tempo, a amostra foi pesada para determinação do teor de cinzas. Para determinação do teor de cinzas, utilizou-se a Equação 2, sendo Tc o teor de cinzas, M_f a massa final da amostra, após a calcinação, e M_i a massa inicial de amostra (TAPPI-211, 2007).

$$Tc = (M_f * 100) / M_i \quad (\text{Equação 2})$$

Para cálculo do teor de holocelulose, foram adicionados aproximadamente 3,0 g de amostra virgem ou após tratamentos, sem umidades e extrativos, em um erlenmeyer, juntamente com 120 ml de água destilada, 2,5 g de clorito de sódio e 1 ml de ácido acético glacial. Na

capela de exaustão, foi colocado o erlenmeyer com agitação constante em banho maria a 70 °C. Após 1 hora, novamente, foram adicionados 2,5 g de clorito de sódio e 1 ml de ácido acético. No término deste tempo, foi novamente realizada a etapa anterior, prosseguindo o experimento por mais 3 horas. Em seguida, o precipitado foi lavado e neutralizado com água destilada, e mantido em estufa com circulação de ar por 18 horas a 100 °C e, após este tempo, o material foi resfriado em dessecador e pesado. Para determinação do teor de holocelulose, utilizou-se a Equação 3, sendo TH o teor de cinzas, M_f a massa final da amostra, pesada após a secagem, e M_i a massa inicial de amostra utilizada (KALIDHAR; KAUR, 2013).

$$TH = M_f \cdot 100 / M_i \quad (\text{Equação 3})$$

Para determinação do teor de hemicelulose, primeiramente calculou-se os teores de alfa e beta celulose. No teor de alfacelulose, foi adicionado em um almofariz, cerca de 1,0 g de holocelulose seca (previamente obtida) e 15 ml de solução de hidróxido de sódio 17,5% (m/v). Após 2 minutos da adição da solução, o material foi macerado durante 8 minutos. Após este tempo, foram adicionados 40 ml de água destilada ao almofariz. Esta mistura foi filtrada, sendo o precipitado lavado, neutralizado e colocado em estufa com circulação de ar por 18 horas a 100 °C. Após este tempo, o material foi transferido para um dessecador até atingir a temperatura ambiente, sendo pesado para determinação do teor de alfacelulose (TAPPI-203, 1999).

$$T\alpha = M_f \cdot 100 / M_i \quad (\text{Equação 4})$$

Por fim, calculou-se o teor de hemicelulose: $Themi = T\alpha - TH$. Todos os procedimentos foram realizados em duplicata, e os dados foram tratados em planilha do Microsoft Office Excel e plotados no Software Origin 8.0.

Para identificar o melhor processo de remoção da lignina, hemicelulose e extrativos durante os pré-tratamentos, os resultados referentes à quantificação de componentes lignocelulósicos foram submetidos a uma análise estatística de dispersão de dados, usando gráficos gerados no software JMP 13, pelo método de bivariáveis (percentual de componentes lignocelulósicos em função da potência), permitindo indicar quais as condições ideais do processo.

Morfologia e tamanho de fibras pré-tratadas (diâmetro e comprimento) foram analisados pela Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), modelo FE-SEM JMS-6701,

JEOL (Tokio, Japão). As amostras foram previamente revestidas com uma fina camada condutiva de ouro (~ 12 nm) utilizando o equipamento Sputtering Leica EM ACE 20. Para as medidas de comprimento e diâmetro de fibras, foi utilizado a magnificação de 50x, com medidas de 30 fibras, em quintuplicata.

As amostras foram caracterizadas por meio de um difratômetro de raios X por policristais, modelo STADI-P (Stoe®, Darmstadt, Alemanha), operando em modo de transmissão, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), selecionada por um monocromador curvo de Ge(111), utilizando um range de 0 – 80 °C, com passo de 0,015°. A Equação 5 foi utilizada para cálculo do índice de cristalinidade (IC), utilizando a teoria desenvolvida por Segal e colaboradores (SEGAL et al., 1959) e adaptada por Bauli e colaboradores (BAULI et al., 2019).

$$\text{IC} = (I_{200} - I_{\text{am}}) / I_{200} \quad (\text{Equação 5})$$

Em que I_{200} é o pico de maior intensidade (2 θ ~22,5) e I_{am} é a região de menor intensidade (2 θ ~18).

A estabilidade térmica para as fibras pré-tratadas e NECs foi avaliada por meio de análise termogravimétrica, utilizando TGA, modelo STA 6000, PerkinElmer (USA). Aproximadamente 10 mg de amostra foram colocados em uma panela de alumina e aquecidos de 30 a 600 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ e fluxo dinâmico de gás nitrogênio de 60 mL.min⁻¹.

A Avaliação dos Impactos do Ciclo de Vida (ACV) foi realizada dentro de uma abordagem berço-a-portão, tendo como unidade funcional a produção de 100 g de fibras celulósicas, a partir de dois processos distintos, pré-tratamentos não assistidos e assistidos por micro-ondas. A primeira rota tecnológica (micro-ondas não assistida - NAM) possui rendimento de 89,3% de fibras purificadas e a segunda (tratamento assistido por micro-ondas - AM) atinge 99,1% de fibras purificadas. Assim, utilizou-se uma quantidade inicial de 134,8 g de pó de madeira para obtenção da quantidade total de fibra expressa na unidade funcional, para o NAM e 127,7 g para a rota AM. A hipótese de 100 g de fibras celulósicas como referência para a expressão da função do sistema foi escolhida por representar uma produção em escala laboratorial. Além disso, uma extrapolação linear para uma escala piloto ou industrial seria uma forte inferência, devido à falta de dados de entrada-saída para tais escalas. Para esta análise, não foram consideradas as entradas referentes ao transporte de matérias-primas e produtos

auxiliares e as consequentes emissões, bem como os resíduos gerados diretamente nos processos. Para comparação entre duas diferentes rotas de produção de fibra de celulose, a energia consumida durante a secagem na estufa não foi expressa, visto que em escala de laboratório é observada uma subutilização da capacidade total dos fornos. Além disso, a quantidade de energia consumida em ambos os processos é bastante semelhante. As categorias de impacto ambiental selecionadas foram Demanda de Energia Cumulativa (DEC), Ocupação de Terras Agrícolas (OTA) e Mudanças Climáticas (MC). Avaliação do Ciclo de Vida foi realizada no Software openLCA, 1.7, disponível gratuitamente pela GreenDelta. O banco de dados ecoinvent 3.4 foi usado com o modelo de sistema APOS (Atribuição no ponto de substituição). O método de ponto médio (H) da ReCiPe 2016 também foi usado.

Para as medidas de tamanho de nanopartículas foi utilizado o Espalhamento Dinâmico de Luz em um equipamento DLS ALV-CGS3, com varredura angular de 90° e laser polarizado de He-Ne com 22 mW e $\lambda = 633$ nm. Este teste foi realizado em triplicatas para cada uma das amostras. As amostras foram preparadas a partir da dispersão das NECs secas, no percentual mássico de 0,1% em meio aquoso. A solução aquosa das NECs foi submetida a ultrassonificação por 2 minutos para melhorar a dispersão, com posterior diluição da solução concentrada, em 50 mL, para melhorar a dispersão das NECs em solução.

A topografia, morfologia das NECs e razão de aspecto (L/D), antes e após a modificação superficial, foram observadas utilizando o equipamento AFM/SPM Series 5500, Agilent, no modo contato de operação. Antes da análise, as amostras de NECs em suspensão diluída em 2% m/v foram secas em uma superfície de silício por 4h, a temperatura ambiente. As imagens foram tratadas com apoio dos softwares Gwyddion.

Para determinar a concentração de açúcares na solução com as NECs obtidas após a hidrólise enzimática foi utilizada a Espectroscopia na região ultravioleta-visível (Nova Instruments, Brasil) em um comprimento de onda de 490 nm, após a reação de glicose com fenol e ácido, pela formação do hidroximetil furfural, de acordo com a metodologia de Dubois, descrita por Michael et al (1956) e aplicada por Bauli et al (2019), que consiste na preparação de uma alíquota de 2 mL de amostra adicionada à 5 mL de ácido sulfúrico e 1 mL de uma solução fenólica de 5% (m/v) (MICHAEL et al., 1956; BAULI et al., 2019).

Para avaliar o percentual de grupos sulfato presentes nas NECs obtidas por hidrólise ácida a ser modificada, 10 mL de cada solução contendo as NECs foram titulados com uma solução de hidróxido de sódio (8 g de NaOH em 50 mL de água – para soluções ácidas 35 e 45%), e medida a condutividade das soluções por meio de um condutivímetro de bancada, em mS, para relacionar o percentual de surfactante a ser adicionado para modificação.

A análise elementar foi realizada para determinar o teor de carbono, oxigênio, nitrogênio e enxofre antes e após a modificação superficial das NECs, utilizando um analisador elementar FlashEA 1112, da Thermo Scientific.

Os experimentos de XPS foram obtidos em um equipamento ThermoFisher Scientific, modelo K-alpha+, com radiação monocromática Al K α a temperatura ambiente. Os espectros foram realizados com 10 ou 20 eV para scans de alta resolução. Todos os dados foram tratados no software CASAXPS.

O Potencial Zeta indicou a estabilidade das nanoestruturas em termos de cargas superficiais, após as modificações com surfactante. O equipamento operado foi o Malvern Instruments, UK, modelo 3000 Zetasizer NanoZS, com alíquotas aquosas diluídas de 1:100 (v/v) em água destilada a 25°C.

Para mensurar a hidrofiliicidade/hidrofobicidade das NECs obtidas por hidrólise ácida e enzimática não tratadas e tratadas com surfactante CTAB, foi realizada a análise de ângulo de contato, em duplicata, por meio do teste de Washburn, de acordo com a metodologia descrita por Martins, Toledo e Petri (2017) (MARTINS; DE TOLEDO; PETRI, 2017). A constante de capilaridade (C_w) foi determinada através da metodologia de Washburn para pós, de acordo com a Equação 6, utilizando um tensiômetro de precisão (Krüss, K100), no modo de sorção, à 27°C, com 60-70% de umidade relativa do ar utilizando n-hexano como líquido teste e água, onde o ângulo foi obtido por meio da equação de Washburn:

$$\frac{m^2}{t} = C_w \frac{\gamma \rho^2}{\eta} \cos\theta \quad (\text{Equação 6})$$

Onde massa ao quadrado obtida pelo processo de capilaridade, t e θ referem-se ao tempo e o ângulo de contato e γ , η e ρ referem-se as constantes dos líquidos, quanto a tensão superficial, viscosidade densidade, para o hexano e água. Os valores de ângulo de contato para

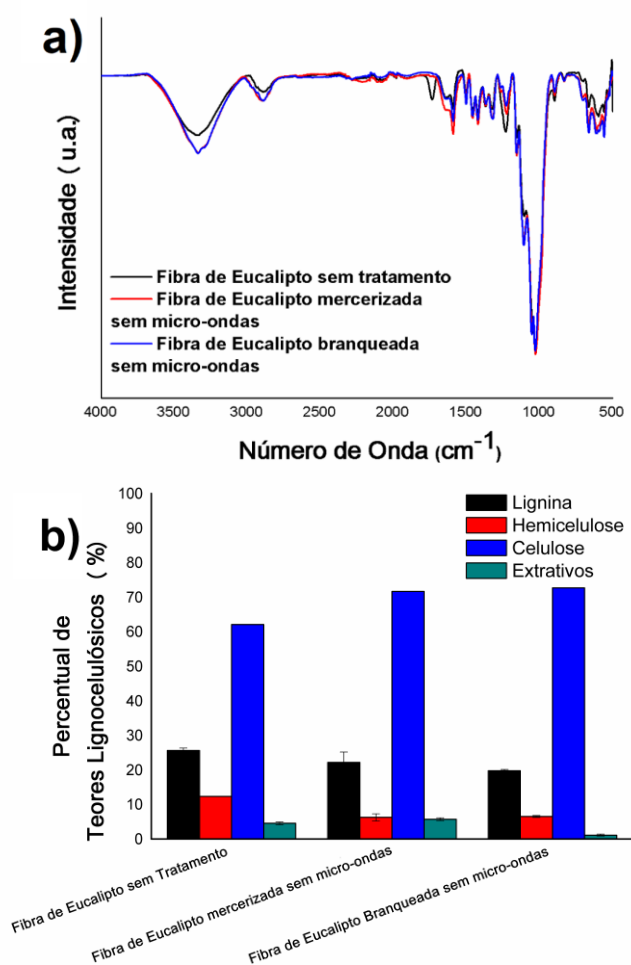
água foram obtidos a partir dos valores de n-hexano, quanto as curvas de massa quadrática em função do tempo, onde para o hexano convencionou-se o ângulo de contato igual à zero.

5. Resultados e Discussões

5.1. Pré-tratamentos dos resíduos de fibra de eucalipto (Não-assistidos e Assistidos por micro-ondas)

A Figura 11.a apresenta os espectros de FTIR para as fibras após o pré-tratamentos não-assistidos por micro-ondas (S-M) e a Figura 11.b ilustra a quantificação dos teores lignocelulósicos das fibras submetidas a este processo.

Figura 11. a. Espectros de FTIR das fibras de eucalipto sem pré-tratamento de micro-ondas (S-M) e **b.** Quantificação de teores lignocelulósicos.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 11.a., para os dois pré-tratamentos pode-se observar uma diminuição na intensidade dos picos referentes à lignina e a hemicelulose, como descrito na Tabela 2, pelas atribuições de picos e bandas e um aumento dos picos referentes à celulose, como descrito na Tabela 3, pelas atribuições de picos e bandas, ou seja, houve modificação durante os pré-tratamentos de forma gradativa.

Tabela 2. Atribuições de picos e bandas dos espectros de FTIR referente a lignina e hemicelulose.

Número de Onda (cm^{-1})	Atribuição dos picos e bandas dos espectros
1069-1080 cm^{-1} (banda)	Vibrações das duplas ligações dos anéis aromáticos presentes na lignina
1235 cm^{-1} (pico)	Pico característico dos anéis siringila e ligações carbono-oxigênio da lignina e xilano e vibração das carbonilas, presentes nos aldeídos saturados na hemicelulose
1500 cm^{-1} (pico)	Vibrações nos anéis aromáticos da lignina
1728 cm^{-1} (pico)	Vibração de estiramento dos grupos C=O da hemicelulose
3400-3000 cm^{-1} (banda)	Alongamento das hidroxilas da superfície da celulose

Tabela 3. Atribuições de picos e bandas dos espectros de FTIR referente a celulose.

Número de Onda (cm^{-1})	Atribuição dos picos e bandas dos espectros
898 cm^{-1} (pico)	Ligações glicosídicas entre os anéis de anidroglicose na celulose (ligações β -glicosídicas)
1050 cm^{-1} (pico)	Vibrações do anel de piranose da fibra
1160 cm^{-1} (pico)	Alongamento da ligação éster (-C-O-C-) dos anéis da celulose
2900 cm^{-1} (pico)	Estiramento das ligações carbono-hidrogênio (-CH) da celulose
3400-3000 cm^{-1} (banda)	Alongamento das hidroxilas (-OH) da celulose

Primeiramente, o pré-tratamento alcalino impactou na intensidade dos picos referentes as estruturas da lignina e hemicelulose. Após o branqueamento com peróxido de hidrogênio,

foi verificado o aumento na intensidade dos picos característicos da celulose, que são atribuídas as vibrações moleculares, apresentados na Tabela 3.

A eficiência no processo de deslignificação da fibra foi alcançada pela diminuição dos componentes lignocelulósicos (lignina e hemicelulose), fato que pode ser observado pela diminuição de intensidade dos picos descritos na Tabela 2, além da diminuição acentuada do pico 1728 cm^{-1} , característico da vibração de estiramento dos grupos C=O da hemicelulose (MALUCELLI et al., 2018).

Estes resultados demonstram a eficiência da deslignificação, sendo comprovados pelos teores lignocelulósicos (segundo a norma TAPPI, referentes a lignina, hemicelulose, celulose e extrativos), apresentando alterações, como ilustrado na Figura 11.b., à medida em que os pré-tratamentos na fibra foram realizados, corroborando, desta forma, os resultados de FTIR (LEE; HAMID; ZAIN, 2014; CHOWDHURY; HAMID, 2016; AL-DULAIMI; WANROSLI, 2017; SINGH et al., 2017). A amostra de fibra de eucalipto sem tratamento obteve 62,1% de celulose, $25,6\pm0,7\%$ de lignina, $12,3\pm0,0\%$ de hemicelulose e $6,5\pm0,4\%$ de extrativos. Posterior, ao processo de mercerização não-assistida por micro-ondas (S-M), houve um aumento no percentual de celulose de 62,1% de celulose para fibra sem tratamento para 71,6%, e diminuição de lignina para $22,2\pm3,0\%$, hemicelulose para $6,2\pm1,1\%$ e extrativos para $5,7\pm0,4\%$.

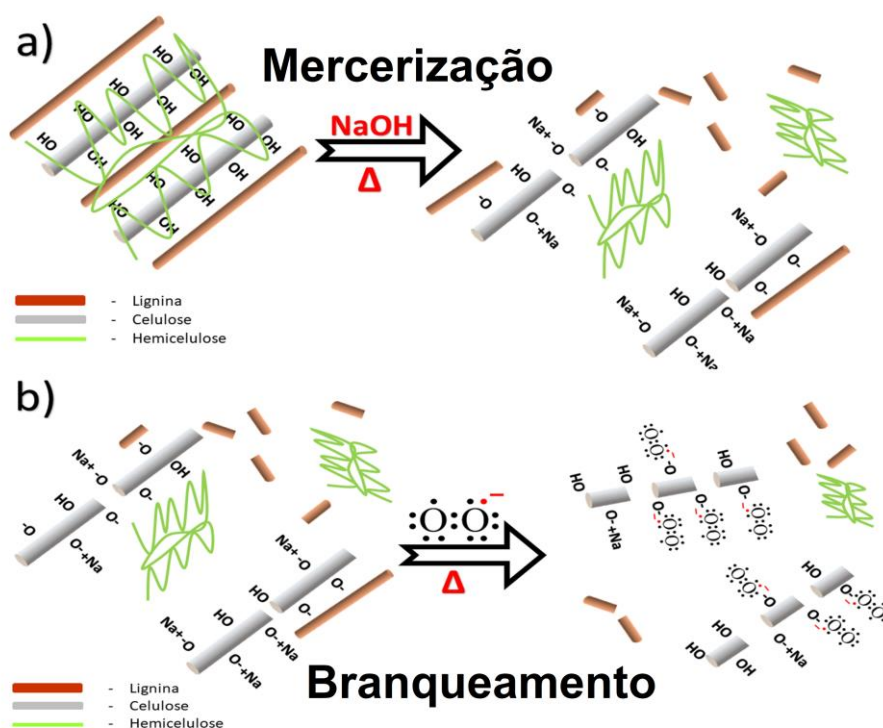
Estes resultados demonstraram alterações composicionais na fibra de eucalipto. A mercerização (NaOH) promoveu alterações com relação à presença e aos percentuais de lignina, hemicelulose e celulose, em função das reações de saponificação do hidróxido de sódio com a lignina e hemicelulose. Além disso, as ligações de hidrogênio das fibras são diretamente afetadas pela saponificação (clivagem das ligações éster intermoleculares entre hemicelulose, lignina e celulose), promovendo um inchaço na estrutura das fibras devido à presença dos íons sódio. Esse maior espaçamento resulta na maior exposição de hidroxilas livres, fato comprovado pelo aumento da intensidade da banda em 3400 cm^{-1} (SHEN et al., 2011; BARLIANTI et al., 2015).

Após o branqueamento com peróxido de hidrogênio (H_2O_2), o mesmo efeito de aumento de intensidade da banda referente às hidroxilas, em 3400 cm^{-1} , foi observado. Para a amostra Fibra de eucalipto branqueada sem micro-ondas, houve uma diminuição mais

acentuada de lignina para $19,0 \pm 0,4$, hemicelulose para $6,5 \pm 0,3$ e extrativos para $1,1 \pm 0,3$ e aumento do percentual de celulose para 72,7%.

Este efeito se explica pela ocorrência de reações de oxidação, nas quais são formados radicais hidroxila e ânions superóxidos, os quais deslignificam mais intensamente as fibras (MUSSATTO; ROCHA; ROBERTO, 2008; SHEN et al., 2011; FAVERO et al., 2014). As reações descritas (saponificação e oxidação) estão ilustradas nas Figuras 12.a. e 12.b., respectivamente.

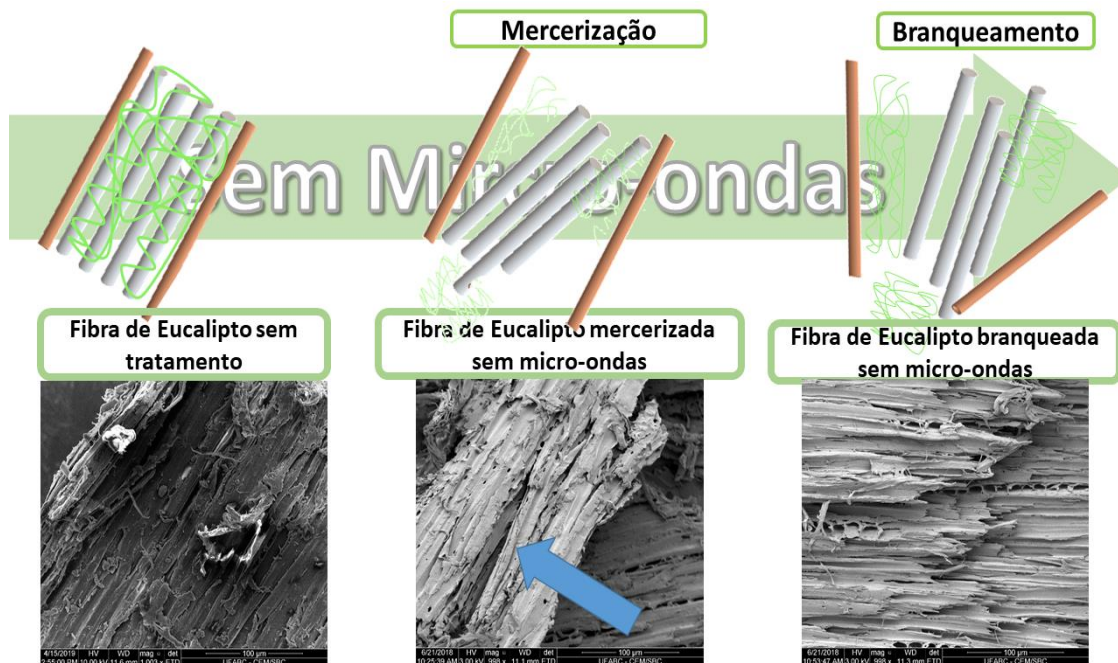
Figura 12. a. Reação de saponificação da fibra lignocelulósica durante a mercerização (NaOH). b. Reação de oxidação da fibra lignocelulósica durante o branqueamento (H_2O_2).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Estes resultados ainda podem ser corroborados com as fotomicrografias de Microscopia Eletrônica de Varredura, como exemplificado na Figura 13.

Figura 13. Esquema com fotomicrografias dos pré-tratamentos (mercerização com NaOH e branqueamento com H_2O_2), não-assistidos por micro-ondas.

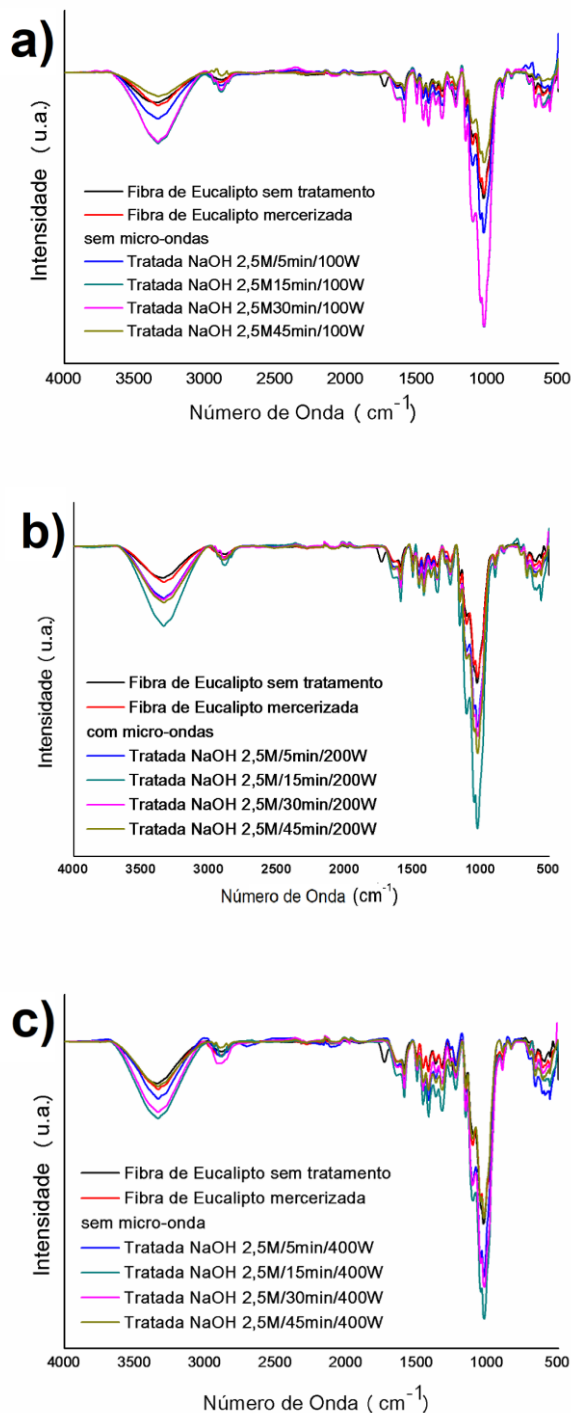


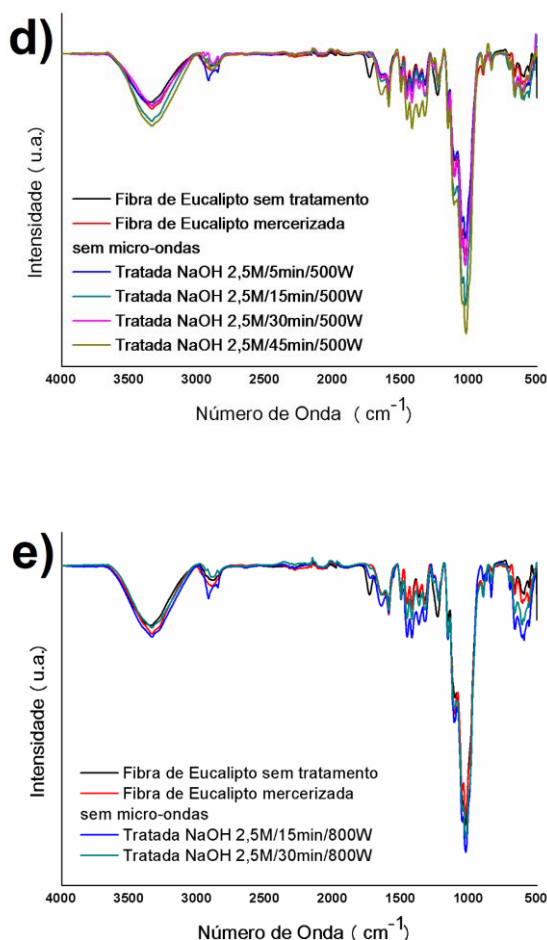
Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 13, observou-se um início de abertura da fibra para a amostra de fibra de Eucalipto branqueada sem micro-ondas, com surgimento de poros e aparente separação das fibrilas. Isto significa que os pré-tratamentos não-assistidos por micro-ondas promoveram uma leve deslignificação na fibra, de maneira gradativa (SHEN et al., 2011; BARLIANTI et al., 2015).

Ao empregar a irradiação de micro-ondas nos pré-tratamentos, houve uma intensificação da remoção da lignina, hemicelulose e extrativos, como pode ser observado nos espectros de FTIR (Figura 14), que apresentam as amostras de fibra de eucalipto sem tratamento, mercerizada e branqueada sem micro-ondas e variando tempo de 5, 15 30 e 45 minutos em 100, 200, 400, 500 e 800W de potência de micro-ondas (C-M).

Figura 14. Espectros de FTIR para fibra de eucalipto sem tratamento, mercerizada sem micro-ondas e fibra de eucalipto mercerizada com NaOH sob irradiação de micro-ondas (C-M), em tempos de 5, 15, 30 e 45 minutos, em diferentes potências **a.** NaOH 100W, **b.** NaOH 200W, **c.** NaOH 400W, **d.** NaOH 500W e **e.** NaOH 800W.



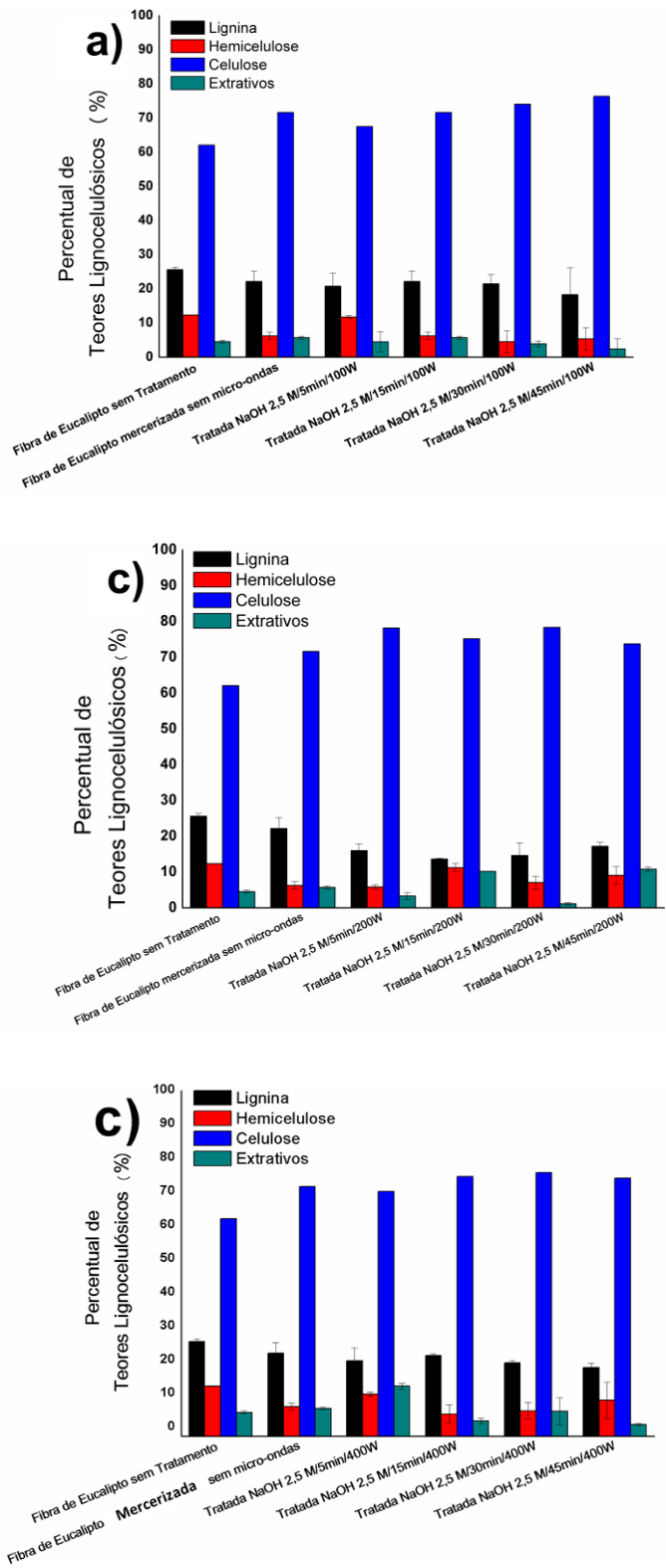


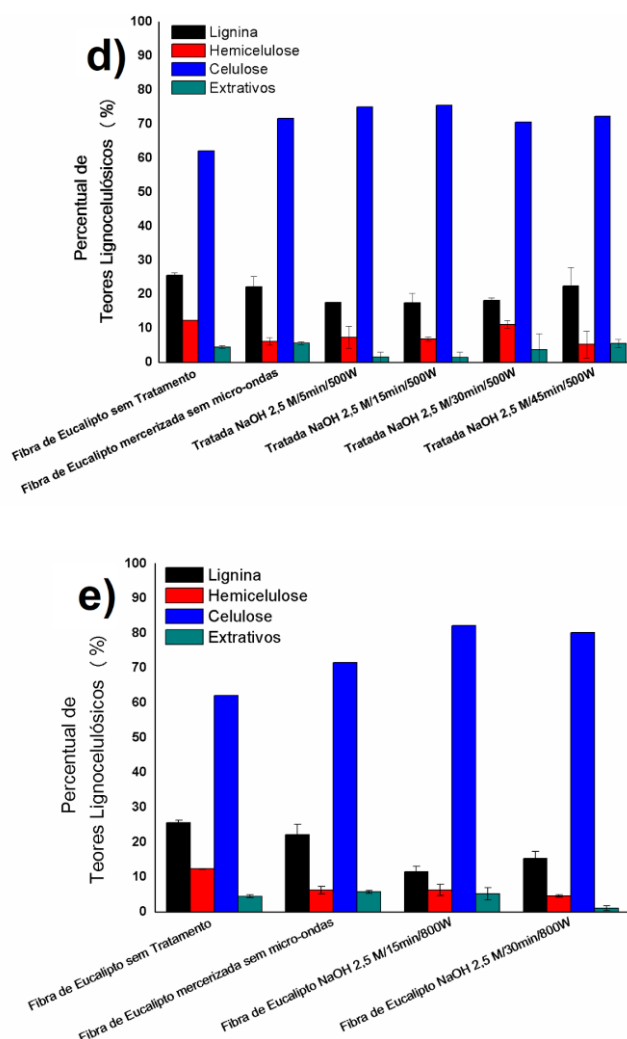
Fonte: Elaborado pelo autor.

Com o aumento do tempo de reação e da potência aplicada, observou-se um aumento gradativo de intensidade para os picos referentes à estrutura da celulose (pico observado em 898 cm^{-1} , 1160 cm^{-1} , 2900 cm^{-1} , 1050 cm^{-1} , e 3400 cm^{-1} , e uma diminuição efetiva da intensidade dos picos da lignina e hemicelulose (picos na região de $1500\text{--}1505\text{ cm}^{-1}$, $1069\text{--}1080\text{ cm}^{-1}$, 1235 cm^{-1}) e desaparecimento do pico em 1728 cm^{-1} , referente a hemicelulose, como apresentado na Tabela 2. (LEE; HAMID; ZAIN, 2014; CHOWDHURY; HAMID, 2016; AL-DULAIMI; WANROSLI, 2017; SINGH et al., 2017; MALUCELLI et al., 2018).

A deslignificação da fibra pode ser observada por meio do percentual de teores de lignocelulósicos, apresentados na Figura 15.

Figura 15. Quantificação dos teores lignocelulósicos pela TAPPI, para fibra de eucalipto sem tratamento, mercerizada sem micro-ondas e fibra de eucalipto mercerizada com NaOH sob irradiação de micro-ondas (C-M), em tempos de 5, 15, 30 e 45 minutos, em diferentes potências **a.** NaOH 100W, **b.** NaOH 200W, **c.** NaOH 400W, **d.** NaOH 500W e **e.** NaOH 800W.





Fonte: Elaborado pelo autor.

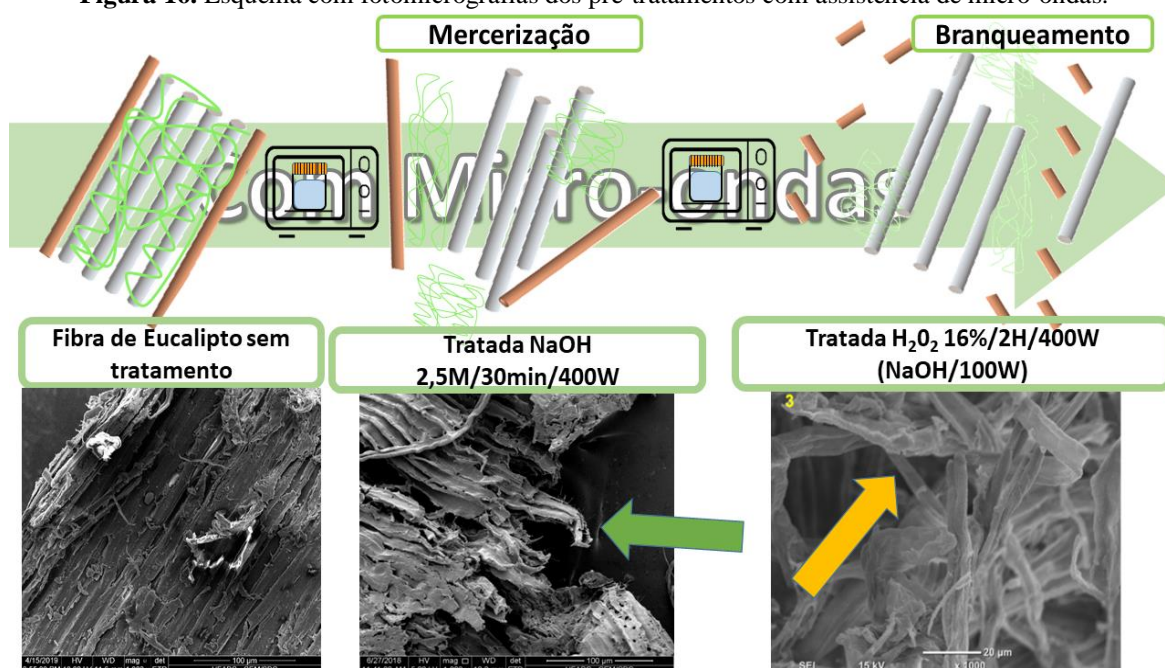
Corroborando com os espectros de FTIR da Figura 14, a quantificação de teores lignocelulósicos (Figura 15) aponta para uma diminuição drástica nos conteúdos lignocelulósicos (lignina e hemicelulose) e aumento do percentual de celulose, com valores superiores do que aqueles observados no pré-tratamento alcalino sem assistência de micro-ondas. Para amostra de fibra de eucalipto mercerizada sem micro-ondas, o percentual de lignina e hemicelulose foi de $22,2 \pm 3,0$ e $6,2 \pm 1,1$, respectivamente. Já para a amostra Tratada com NaOH 2,5M/30min/400W, os percentuais de lignina e hemicelulose diminuíram para $19,3 \pm 0,6$ e $5,0 \pm 2,4$, respectivamente, assim comprovando a diminuição nos percentuais de lignina e o processo de deslignificação da fibra. Além disso, os resultados da Figura 14 e 15 apontam que

os melhores resultados são aqueles obtidos em tempos reacionais de 15 e 30 minutos e potências de 100W, 400W e 800W apresentando, ainda, menor erro associado.

Como descrito anteriormente, durante a deslignificação da fibra pelo pré-tratamento alcalino, ocorreram reações de saponificação, intensificadas pelo tratamento por micro-ondas. Esta intensificação decorre da uniformidade e maior efetividade do aquecimento e, também, pela formação de “*hot spots*” durante as reações, ocasionados pela presença de água e lignina (considerados dielétricos com perdas, uma vez que absorvem as micro-ondas e perdem energia na forma de calor), melhorando a eficácia do processo (MONTEIL-RIVERA et al., 2012; RICHEL; JACQUET, 2015; XU; XU; YUE, 2017).

A intensificação do pré-tratamento alcalino pode ser observada nas fotomicrografias apresentadas na Figura 16, as quais mostram uma desfibrilação, constatada pela maior abertura e porosidade da fibra, ocasionada pelas reações de saponificação e oxidação, somada ao fenômeno de “*hot spots*”.

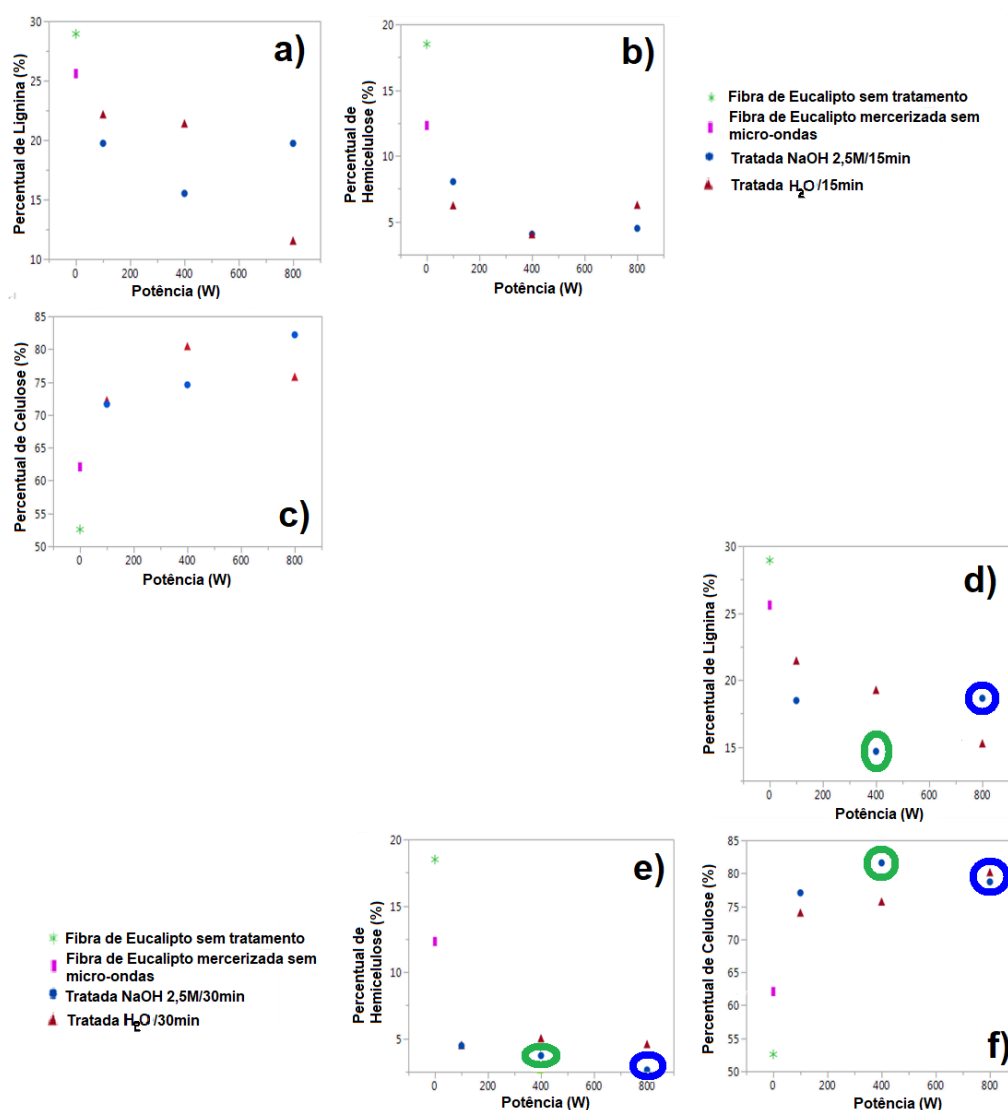
Figura 16. Esquema com fotomicrografias dos pré-tratamentos com assistência de micro-ondas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir das variações de tempo de reação e potência do micro-ondas foi realizada uma análise estatística, aplicando o método de bivariáveis aos resultados obtidos para o percentual de celulose, hemicelulose e lignina. Os experimentos foram realizados em 15 e 30 minutos e para as melhores potências (100W, 400W e 800W) observadas pelos resultados de FTIR e teores lignocelulósicos, a fim de definir a melhor condição para prosseguimento do pré-tratamento (etapa de branqueamento), conforme ilustrado na Figura 17.

Figura 17. Os resultados da análise de bivariáveis para amostras com mercerização com potências variáveis (100W, 400W e 800W): **a)** valores de lignina com 15 min; **b)** Valores de hemicelulose usando 15 min; **c)** Valores de celulose usando uma metodologia assistida por micro-ondas de 15 min; **d)** valores de lignina usando 30 min; **e)** Valores de hemicelulose com 30 min; **f)** Valores de celulose usando uma metodologia de 30 min assistida por micro-ondas. Todas as Figuras foram incluídas as amostras Fibra de Eucalipto sem tratamento e mercerizada com micro-ondas.

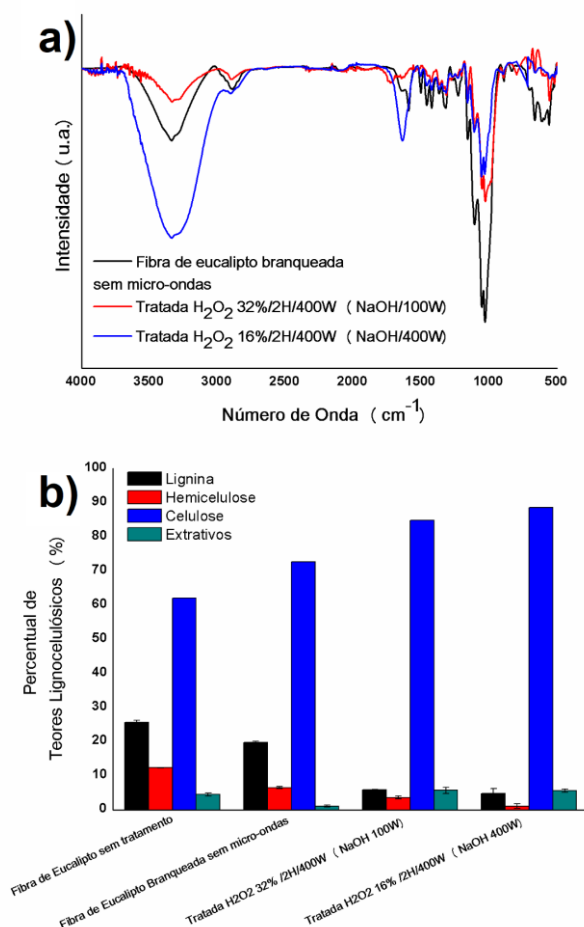


Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 17 apresenta as melhores condições metodológicas, referente à mercerização assistida por micro-ondas, que estão destacadas pelos círculos azuis e verdes. Estas referem-se às reações decorridas ao longo de 30 minutos, com potência de 400W sendo que, em potência de 800W os resultados são similares aos observados para 400W. Por este motivo, pela similaridade nos resultados e pela diminuição do gasto energético, para dar sequência à etapa de branqueamento foram escolhidas as amostras com tempo de reação de 30 minutos e potência de 100 e 400W, para observar a diferença entre as potências durante o processo de branqueamento.

Durante o processo de branqueamento com peróxido de hidrogênio (H_2O_2), como observado na Figura 13, houve o aparecimento de porosidade e vazios com maior intensidade do que na mercerização sem micro-ondas (SINGH et al., 2017). Com a reação assistida por micro-ondas, ilustrada na Figura 21, podemos observar a eficaz desfibrilação e abertura da fibra, ou seja, a ruptura de feixes de microfibrilas, produzindo desfibrilação (SANTOS et al., 2018). Assim, conclui-se que o branqueamento assistido por micro-ondas se mostrou satisfatório para expor de maneira mais efetiva as microfibrilas de celulose. Esta última afirmação está em concordância com os resultados de FTIR e gráficos de quantificação dos teores lignocelulósicos, apresentados na Figura 18, comprovando a eficácia do processo, conforme demonstrado pelas fotomicrografias.

Figura 18. a. Espectros de FTIR das fibras de eucalipto branqueadas com peróxido de hidrogênio, com micro-ondas e **b.** Quantificação dos respectivos teores lignocelulósicos.



Fonte: Elaborado pelo autor.

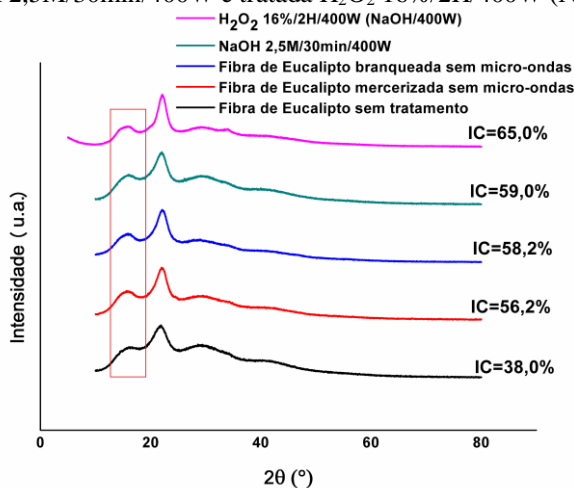
Os picos de hemicelulose e lignina da Figura 18.a., detalhados na Tabela 2 apresentaram diminuição na intensidade dos picos destas estruturas. Além disso, os percentuais de hemicelulose, lignina e extrativos, da Figura 18.b. diminuiram à percentuais muito baixos, a partir do emprego do micro-ondas. Para a fibra de eucalipto sem tratamento, a tecnologia de micro-ondas na mercerização resultou em percentuais de lignina e hemicelulose de $19,3 \pm 0,6\%$ e $5,0 \pm 2,4\%$, respectivamente. Para a amostra tratada com H₂O₂ 16%/2H/400W (NaOH/400W), os percentuais de lignina e hemicelulose foram de $4,8 \pm 1,4\%$ e $1,1 \pm 0,4\%$, respectivamente. Para a amostra Tratada H₂O₂ 32%/2H/400W (NaOH/100W), ou seja, oriunda do processo de mercerização assistida por micro-ondas, com tempo de reação de 30 minutos e 100W, os percentuais diminuiram consideravelmente, quando comparados aos processos sem micro-

ondas e oriundos dos processos de mercerização (NaOH). Portanto, os processos (mercerização e branqueamento) assistidos por micro-ondas propiciaram uma deslignificação mais eficiente.

Com aumento de potência na mercerização, os melhores resultados para deslignificação e desfibrilação foram alcançados, especialmente para a potência de 400W. O mesmo se pode afirmar com relação ao processo de branqueamento da fibra assistido por micro-ondas. Além disso, com utilização de maior potência na etapa de pré-tratamento alcalino (NaOH/400W), observou-se a possibilidade de diminuir a concentração de peróxido de hidrogênio utilizado durante o branqueamento. Assim se comprovou uma das afirmações descritas na literatura, que associa a diminuição da elevada quantidade de reagentes nas reações ao emprego das micro-ondas, evidenciando a melhor eficiência e relação custo-benefício da sua utilização como fonte de aquecimento (BINOD et al., 2012; RICHEL; JACQUET, 2015).

Outra característica que indica o processo de deslignificação e desfibrilação das fibras provém do aumento do índice de cristalinidade (IC%). A Figura 19 apresenta os difratogramas das fibras pré-tratadas não assistidas e assistidas por micro-ondas, referente a mercerização e branqueamento.

Figura 19. Difratogramas da fibra de eucalipto sem tratamento, mercerizada e branqueada sem micro-ondas, tratada NaOH 2,5M/30min/400W e tratada H₂O₂ 16%/2H/400W (NaOH/400W).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados de difração de raios-X apontam, primeiramente, que a amostra fibra de eucalipto sem tratamento mostra a presença de celulose I, pela existência de pico em 2θ entre

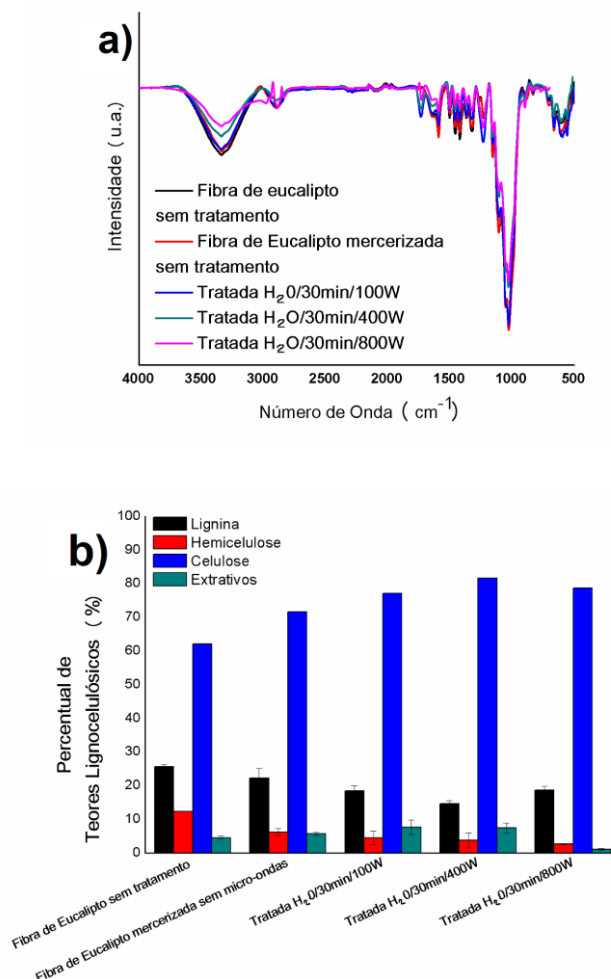
14° e 23°, como descrito por Santos e colaboradores (2018) (SANTOS et al., 2018). Conforme houve a mercerização da fibra por meio do emprego de uma base (NaOH), o aumento do pico em $2\theta=20^\circ$, pode evidenciar a presença de celulose tipo II na fibra, na qual teve um aumento de intensidade com os pré-tratamentos assistidos por micro-ondas, como destacado na Figura 19 (CHOWDHURY; HAMID, 2016; LIU et al., 2017a; XU; XU; YUE, 2017; SANTOS et al., 2018). Malucelli e colaboradores (2018) mencionam que o meio alcalino do pré-tratamento com NaOH com concentração maior que 8% promove alteração da estrutura cristalina de celulose tipo I para tipo II (MALUCELLI et al., 2018).

Outro relevante resultado indicado na Figura 19 é o índice de cristalinidade (IC%). Para a amostra fibra de eucalipto sem tratamento, o IC% foi de 38%. Após a mercerização sem micro-ondas, o índice de cristalinidade aumentou para 56,2%, ocasionado pela desfibrilação da fibra de celulose. Com a irradiação do micro-ondas, houve um pequeno aumento no índice de cristalinidade. Isso pode ocorrer pela distorção e criação de defeitos na estrutura cristalina da celulose pela interação do meio alcalino irradiado por micro-ondas (XU; XU; YUE, 2017).

Porém estes resultados são impactados pelo branqueamento, na qual sem irradiação de micro-ondas, o índice foi de 58,2%. Para o branqueamento assistido por micro-ondas, o somatório das reações de oxidação, que possivelmente dissolveram as partes amorfas da celulose e atrelado a produção de “*hot spots*” pelo aumento da temperatura do meio possibilitaram o aumento de cristalinidade de 59,0% para 65,0% (CHOWDHURY; HAMID, 2016).

Para compreender a influência da água no desempenho da irradiação de micro-ondas, durante o pré-tratamento da fibra, foram realizadas reações no micro-ondas somente com água, a partir da fibra de eucalipto sem tratamento no tempo de 30 minutos e potência de 100, 400 e 800W. Esta metodologia foi empregada para entender a relação do meio aquoso (H₂O), juntamente com a irradiação do micro-ondas. A Figura 20.a refere-se aos espectros de FTIR e a Figura 20.b à quantificação de componentes lignocelulósicos.

Figura 20. a. Espectros de FTIR das fibras de eucalipto tratadas somente com água (H_2O) sob irradiação de micro-ondas, no tempo de 30 minutos e em potências de 100, 400 e 800W e **b.** Quantificação de teores lignocelulósicos.

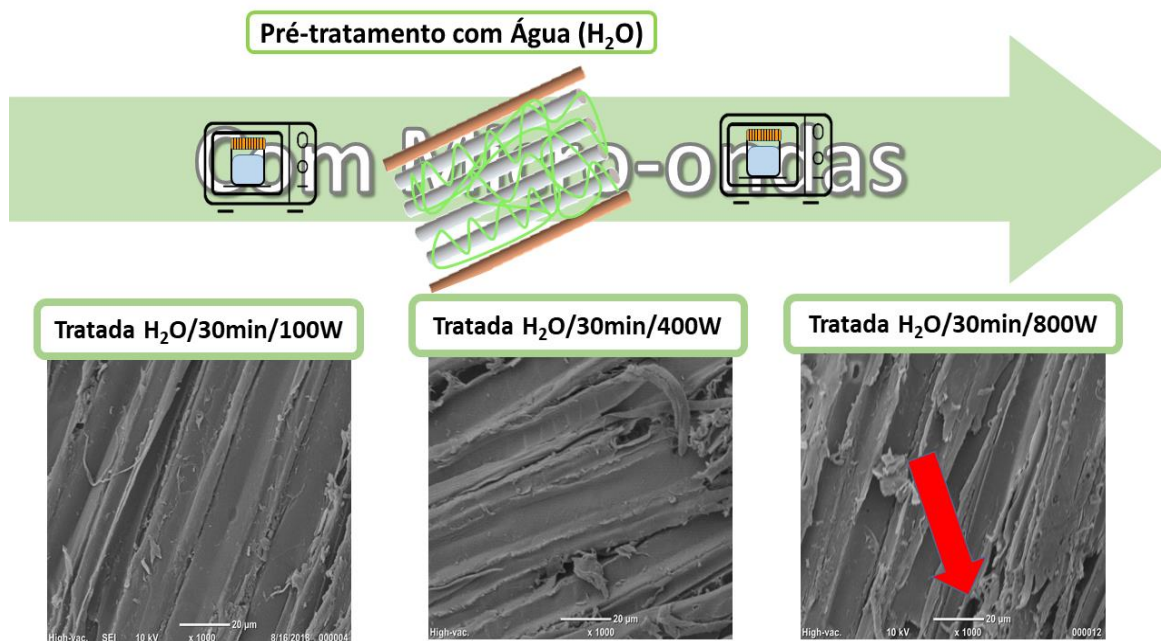


Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados expressos na Figura 20.a mostraram que houve uma diminuição na intensidade dos picos e bandas característicos da hemicelulose e lignina, destacado na Tabela 2 e um pequeno aumento na intensidade dos picos de celulose, como expressos na Tabela 3. Isso implica dizer que houve uma branda deslignificação da fibra pela ação da temperatura (SANTOS et al., 2018), sendo comprovada pelos valores expressos na Figura 20.b, referente aos teores lignocelulósicos, pela diminuição do percentual de hemicelulose, lignina e extrativos e aumento do percentual de celulose.

Essa deslignificação e desfibrilação pode ser observada pelas fotomicrografias na Figura 21, para as amostras pré-tratadas somente em água e assistidas por micro-ondas.

Figura 21. Esquema com fotomicrografias dos pré-tratamentos somente com água para tempos de 30 minutos e potências de 100, 400 e 800W, com assistência de micro-ondas.

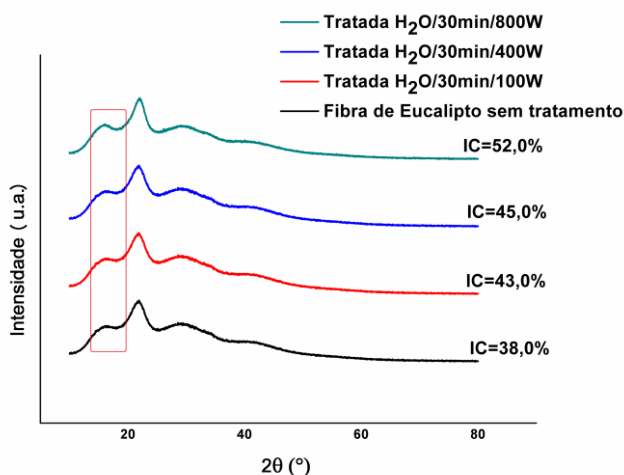


Fonte: Elaborado pelo autor.

As fotomicrografias na Figura 21 apresentaram surgimento de poros e vazios na fibra, como indicado pela seta vermelha. Somente água e micro-ondas podem proporcionar um processo de desfibrilação da fibra, porém com menor intensidade comparado aos pré-tratamentos de mercerização e branqueamento assistido por micro-ondas (XU; XU; YUE, 2017; SANTOS et al., 2018).

A Figura 22 apresenta os difratogramas para as fibras pré-tratadas somente com água assistidas por micro-ondas.

Figura 22. Difratomogramas da fibra de eucalipto sem tratamento e tratada com H₂O, em tempos de 30 minutos e potências de 100, 400 e 800W, respectivamente.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os difratogramas apresentados na Figura 22 mostraram a presença de celulose do Tipo I, pois como não houve uma alteração da estrutura cristalina pelo meio alcalino, não houve alteração significativa da estrutura destas fibras. Além disso, não houve elevada alteração do valor do índice de cristalinidade (IC%) para as amostras tratada H₂O/30min, porém um pequeno aumento na cristalinidade foi observado conforme aumentou-se a potência empregada. Possivelmente, este efeito deve-se à uma inferior deslignificação e desfibrilação, comparado as amostras pré-tratadas por mercerização e branqueamento assistidos por micro-ondas (SANTOS et al., 2018).

A partir deste experimento, pode-se confirmar a necessidade de realização das reações de micro-ondas em meio aquoso. Possivelmente, a água funciona como um dielétrico com perdas, absorvendo as micro-ondas que, juntamente com a lignina presente, propicia o aparecimento de *hot spots*, removendo a hemicelulose e lignina. Contudo, para que ocorra uma ótima deslignificação e desfibrilação da fibra, segundo os resultados da mercerização, há a necessidade da ocorrência de dois fenômenos: a reação de saponificação, juntamente com a formação dos *hot spots*, intensificando a melhoria do processo (BINOD et al., 2012; MONTEIL-RIVERA et al., 2012; XIE et al., 2016a; XU; XU; YUE, 2017; PRIECCEL; LOPEZ-SANCHEZ, 2018).

Outra contribuição proporcionada pelo uso de micro-ondas durante os pré-tratamentos ocorreu na alteração do tamanho das fibras, quanto ao diâmetro e comprimento da fibra (GUO et al., 2016). Além de remover lignina, hemicelulose e extrativos, expondo as microfibrilas, a irradiação do micro-ondas foi capaz de diminuir as dimensões da fibra, como apresentado na Tabela 4 e no Anexo I. No Anexo I é apresentada os histogramas das dimensões da fibra para as amostras, na qual os valores médios de comprimento, largura e razão de aspecto das fibras estão descritos na Tabela 4.

Tabela 4. Comprimento (L), diâmetro (D) e razão de Aspecto (L/D) referente as fibras oriundas dos processos de pré-tratamento não-assistidos e assistidos por micro-ondas.

Amostras	Comprimento (mm)	Diâmetro (mm)	Razão de Aspecto
Fibra de Eucalipto sem tratamento	1,58	0,70	2,25
Fibra de eucalipto mercerizada sem micro-ondas	1,24	0,63	1,93
Tratada NaOH 2,5M/15min/100W	0,99	0,32	3,10
Tratada NaOH 2,5M/30min/100W	1,18	0,48	2,50
Tratada NaOH 2,5M/15min/400W	1,86	0,41	4,53
Tratada NaOH 2,5M/30min/400W	0,80	0,50	1,60
Tratada NaOH 2,5M/15min/800W	1,36	0,39	3,50
Tratada NaOH 2,5M/30min/800W	0,96	0,28	3,42
Fibra de eucalipto branqueada sem micro-ondas	1,81	0,37	4,90
Tratada H ₂ O ₂ 32%/2H/400W (NaOH/100W)	0,42	0,30	1,20
Tratada H ₂ O ₂ 16%/2H/400W (NaOH/400W)	0,17	0,15	1,13
Tratada H ₂ O/30min/100W	1,47	0,53	2,78
Tratada H ₂ O/30min/100W	1,41	0,50	2,82
Tratada H ₂ O/30min/100W	1,92	0,35	5,48

Com o aumento do tempo e potência de micro-ondas, houve a diminuição gradativa do comprimento médio das fibras. Para a amostra fibra de eucalipto sem tratamento, o comprimento médio foi de 1,58 mm. Já para a amostra fibra de eucalipto mercerizada sem micro-ondas (Tabela 4), o comprimento médio apresentou uma redução para 1,24 mm. Este fato deve-se ao processo de deslignificação e desfibrilação promovido pela mercerização na fibra (MALUCELLI et al., 2018).

A maior diminuição do comprimento médio ocorreu nas amostras branqueadas assistidas por micro-ondas, apresentados na Tabela 4, com comprimento médio de 0,42 mm e

0,17 mm, respectivamente. O uso de uma amostra mais desfibrilada para o branqueamento assistido por micro-ondas proporcionou o melhor resultado, o mais próximo de um processo ideal de pré-tratamento, possibilitando o isolamento das NECs com menor custo, aumento do rendimento e distribuição de tamanho mais homogêneo para as nanoestruturas.

Além disso, estes resultados podem ser corroborados pelos resultados de FTIR e de quantificação de teores lignocelulósicos, pois com menores percentuais de lignina, hemicelulose e extrativos e maior percentual de celulose, as microfibrilas de celulose ficam desprotegidas. Depois da remoção dos componentes não-lignocelulósicos (lignina, hemicelulose e extrativos), promovidas pelas reações de mercerização e branqueamento e formação de *hot spots*, pode-se alterar as dimensões da fibra, pelo fato da estrutura das microfibrilas estarem mais exposta ao ataque químico (GUO et al., 2016; LIU et al., 2017b).

O impacto dos pré-tratamentos nas dimensões das fibras não somente pode alterar o comprimento das fibras, mas também o diâmetro das mesmas. O mesmo efeito pode ser observado na Tabela 4, que apresenta o diâmetro médio das fibras, assim corroborando resultados anteriormente observados.

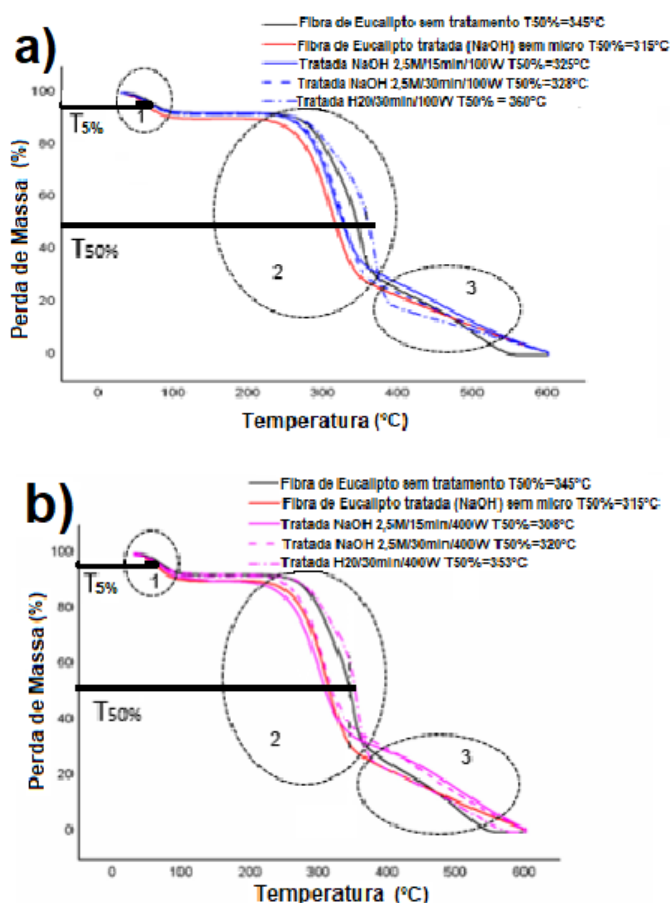
Como observado para o comprimento das fibras, o diâmetro também pode ser impactado pelos processos de pré-tratamento das fibras. Para a amostra fibra de eucalipto sem tratamento (Tabela 4) o diâmetro médio foi 0,70 mm. Comparada com a amostra mercerizada sem micro-ondas (Tabela 4), houve uma diminuição no diâmetro da fibra para 0,63 mm. Estes dados corroboram com a diminuição do comprimento da fibra. Além disso, uma maior redução foi observada para a amostra tratada H₂O₂ 16%/2H/400W (NaOH/400W), na qual o diâmetro das fibras foi de 0,16 mm.

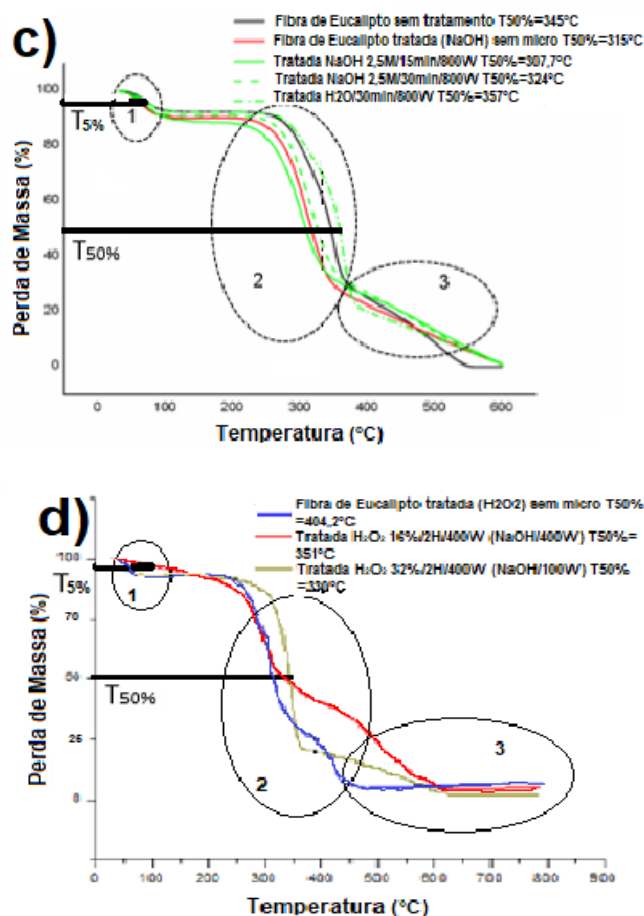
A redução das dimensões pode ser também analisada pela razão de aspecto das fibras, ou seja, pela razão L/D. Os resultados apresentados na Tabela 4 mostram uma redução significativa na razão de aspecto das fibras, especialmente para as amostras pré-tratadas assistidas por micro-ondas, como para a amostra tratada NaOH 2,5M/30min/400W, com 1,60, comparados a amostra fibra de eucalipto sem tratamento, com 2,25. Possivelmente, esta redução ocorreu pelo início da desfibrilação, oriundos da remoção da lignina e hemicelulose e início da abertura das fibras.

A diminuição da razão de aspecto tornou-se maior para a amostra tratada H_2O_2 16%/2H/400W (NaOH/400W), a qual apresentou 1,13 de razão de aspecto. Portanto, a mercerização assistida por micro-ondas, seguida de branqueamento assistido por micro-ondas auxiliou na redução das dimensões da fibra. Isso pode ser um indicativo para facilitar o processo de isolamento de nanoestruturas de celulose, com possível menor distribuição de tamanho das partículas (GUO et al., 2016; LIU et al., 2017b; ISAAC et al., 2018).

Outra característica importante para entender a partir dos processos assistidos por micro-ondas é sua influência sobre as propriedades térmicas. A Figura 23 apresenta as curvas das análises termogravimétricas, quanto à perda de massa em função da temperatura.

Figura 23. Curvas de análise termogravimétrica das amostras **a.** submetidas a 100W, **b.** das amostras submetidas a 400W, **c.** submetidas a 800W e tratadas, branqueadas com e sem micro-ondas, além das amostras tratadas somente com água.





Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir deste resultado, primeiramente observou-se a presença de três estágios de perda de massa, característicos de fibras de celulose. O primeiro estágio ocorre por volta de 100°C, devido à vaporização da água, seguidas do segundo estágio, que ocorre entre 220-390°C, quando há a decomposição parcial da lignina e hemicelulose e estruturas oligoméricas, e por último, entre 400-600°C, quando ocorre a pirólise da celulose. Em função da presença de grupos fenólicos na lignina, esta decompõe-se entre 220-600°C (CHOWDHURY; HAMID, 2016; LIU et al., 2017c).

Para compreender a influência do micro-ondas nos processos de pré-tratamentos, a Tabela 5 apresenta os valores de temperatura de perda de massa em 5% e 50%, referente à estabilidade térmica.

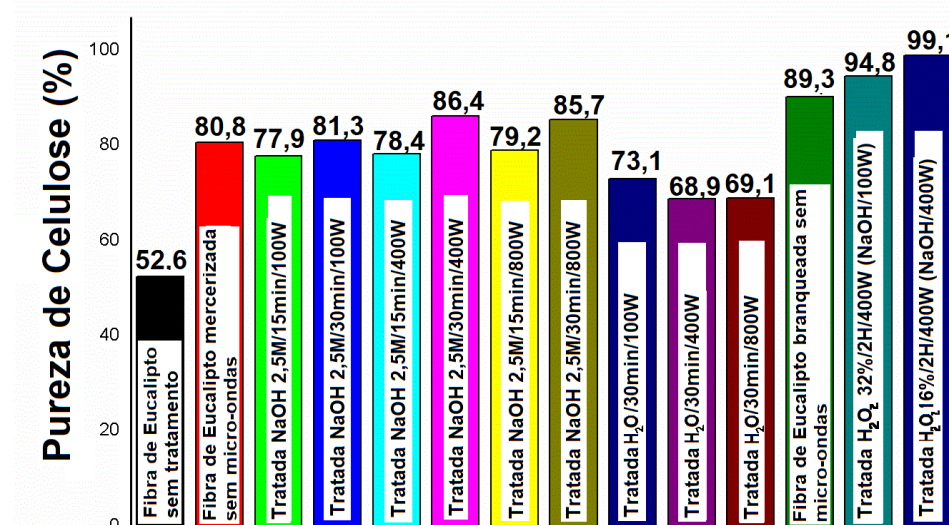
Tabela 5. Temperatura de perda de massa em 5% e 50% para todas as amostras.

Amostras	T _{5%} (°C)	T _{50%} (°C)
Fibra de Eucalipto sem tratamento	77	345
Fibra de Eucalipto mercerizada sem micro-ondas	64	315
Fibra de Eucalipto branqueada sem micro-ondas	79	322
Tratada NaOH 2.5M/15min/100W	71	325
Tratada NaOH 2.5M/30min/100W	73	328
Tratada NaOH 2.5M/15min/400W	69	308
Tratada NaOH 2.5M/30min/400W	75	320
Tratada NaOH 2.5M/15min/800W	68	308
Tratada NaOH 2.5M/30min/800W	70	324
Tratada H ₂ O/30min/100W	74	360
Tratada H ₂ O/30min/400W	73	353
Tratada H ₂ O/30min/800W	77	357
Tratada H ₂ O ₂ 32%/2H/400W (NaOH/100W)	82	330
Tratada H ₂ O ₂ 16%/2H/400W (NaOH/400W)	86	351

A Tabela 5 sumariza a temperatura de perda de massa a 5 e 50% da massa inicial. Pode-se observar um aumento da temperatura, em relação a 5 e 50% da massa inicial, ou seja, da estabilidade térmica, assim relacionando-se a remoção efetiva e gradual da lignina, hemicelulose e extrativos. (CORDERO et al., 2015; XIE et al., 2016b) Porém, para a amostra Tratada H₂O₂ 16%/2H/400W (NaOH/400W), houve um leve aumento nas temperaturas de 5% e 50% de perda de massa. Isso possivelmente ocorre pelo aumento da parte cristalina da celulose, como observado nos resultados de difração de raios-X.

Para que o isolamento de NECs seja eficiente e possibilite uma distribuição de tamanho de partículas homogênea e estreita, a celulose exposta na fibra necessita ser elevada quando comparada aos componentes lignocelulósicos. Sendo assim, quanto maior a taxa de remoção, maior será o aumento do percentual de celulose em relação à massa inicial, conforme apresentado na Figura 24.

Figura 24. Pureza de celulose obtida em relação à massa inicial e o percentual de celulose.



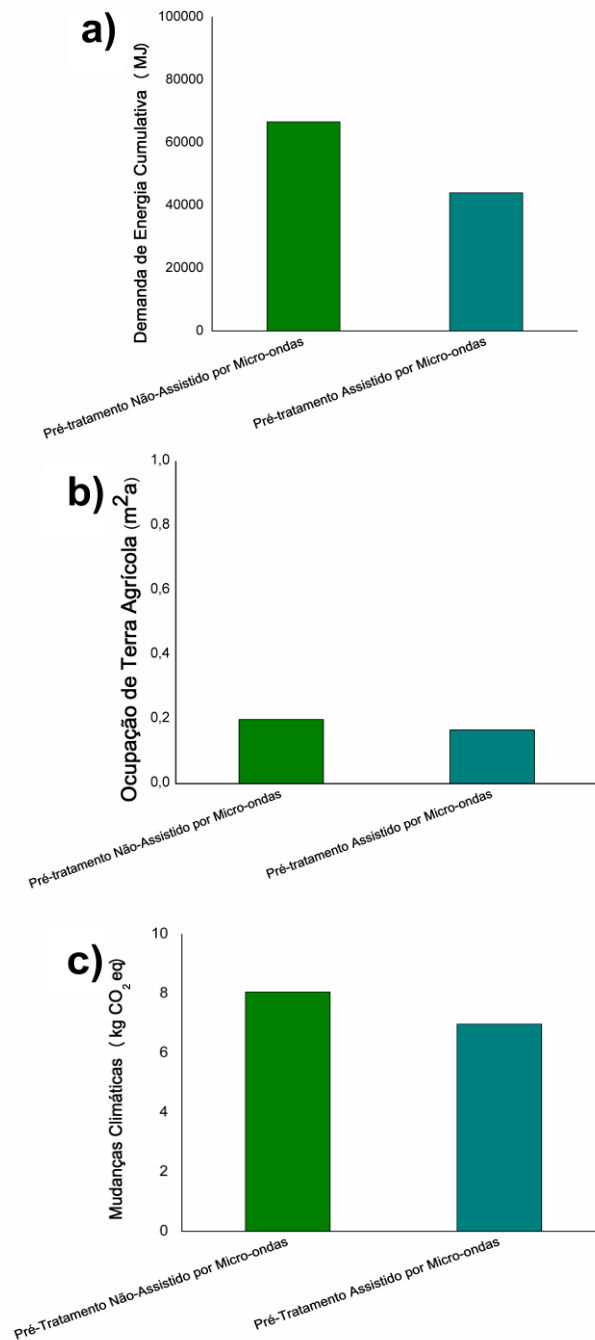
Fonte: Elaborado pelo autor.

Conforme aumenta o tempo de reação e a potência aplicada, a pureza de celulose aumentou, sendo que este efeito é mais expressivo para as amostras branqueadas com peróxido de hidrogênio assistido por micro-ondas. Assim, pode-se concluir que os processos de pré-tratamento (tratamento alcalino e branqueamento) assistidos por micro-ondas foram efetivos, especialmente em tempos e potências mais elevadas, sendo que os tempos de 30 minutos e potência de 400W (para o tratamento alcalino) e 2 horas e 400W (para o branqueamento com peróxido) apresentaram os melhores resultados quanto à remoção dos componentes lignocelulósicos, diminuição das dimensões da fibra (comprimento e largura) e pureza de celulose. Contudo, com maiores tempos de reação e potências mais elevadas, houve o aumento da estabilidade térmica, ocasionada pela remoção efetiva dos componentes protetores das microfibrilas.

Para compreender com profundidade os impactos ambientais e os benefícios que a metodologia assistida por micro-ondas proporciona, realizou-se a Avaliação dos Impactos do Ciclo de Vida (AICV) comparando o pré-tratamento não assistido e assistido por micro-ondas. Para as premissas de 100g de fibra de celulose pré-tratadas, não foram consideradas as entradas referentes ao transporte de matérias-primas e produtos auxiliares e as consequentes emissões e os resíduos gerados diretamente nos processos. Além disso, para comparação, a energia consumida durante o uso da estufa não foi considerada para não promover subutilização de

equipamentos. Das análises de AICV, do sistema berço-a-portão, foram escolhidas três categorias de impactos, que resultaram em maiores valores: Demanda de Energia Cumulativa (DEC), Ocupação de Terra Agrícola (OTA) e Mudanças Climáticas (MC).

Figura 25. Impactos resultantes de **a.** Demanda de Energia Cumulativa (DEC); **b.** Ocupação de Terras Agrícolas (OTA) e **c.** Mudança Climática (MC) de AICV para produção de fibra de celulose pré-tratada a partir de dois processos: Pré-tratamento não assistido (verde) e assistido (azul) por micro-ondas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os impactos gerados pelas análises AICV mostraram na Fig. 25 menor impacto para o pré-tratamento assistido por micro-ondas, na coluna azul, comparado com o pré-tratamento não assistido por micro-ondas, na coluna verde. A Demanda de Energia Cumulativa (DEC), para pré-tratamento assistido por micro-ondas, teve um decréscimo de 22631 MJ, comparando o pré-tratamento não assistido por micro-ondas. Uma tendência de diminuição também pode ser observada a partir da Mudança Climática (MC), com 1,1 de diminuição, na Figura 27.c. A diminuição do DEC pode ser atribuída à diminuição do tempo de reação de 45 minutos para mercerização não assistida por micro-ondas a 30 minutos para o processo assistido por micro-ondas e de 4h00min para 2h00min, respectivamente, no processo de clareamento. Esse decréscimo de DEC, por meio do uso de pré-tratamento, tem sido desenvolvido a fim de diminuir o uso de energia para produzir nanoestruturas de celulose (ARVIDSSON; NGUYEN; SVANSTRÖM, 2015). Outra consideração importante é vista na Ocupação de Terras Agrícolas (OTA), que o pré-tratamento não assistido por micro-ondas mostrou um valor de impacto menor do que o pré-tratamento assistido por micro-ondas, com uma diferença de 0,03. A maior contribuição para a diferença de valores de OTA é silvicultura florestal de madeira macia, como visto por Oelerich J e colaboradores (2017) (OELEICH et al., 2017).

Considerando os resultados apresentados acerca da metodologia assistida por micro-ondas, a melhor rota adotada para que se obtenha uma remoção eficaz da lignina, hemicelulose e extrativos e propiciar o aumento da pureza de celulose obtida é a mercerização com micro-ondas, com 30 minutos de reação e 400W, seguida de branqueamento com micro-ondas com 16% de uma solução de peróxido de hidrogênio, com 2 horas de reação em 400W. Esta metodologia de pré-tratamento proporcionou, não somente um impacto positivo na fibra tratada, mas também promoveu a diminuição dos impactos ambientais gerados (Demanda de Energia Cumulativa, Ocupação de Terras Agrícolas e Mudanças Climáticas), tornando o processo mais rentável e ambientalmente viável.

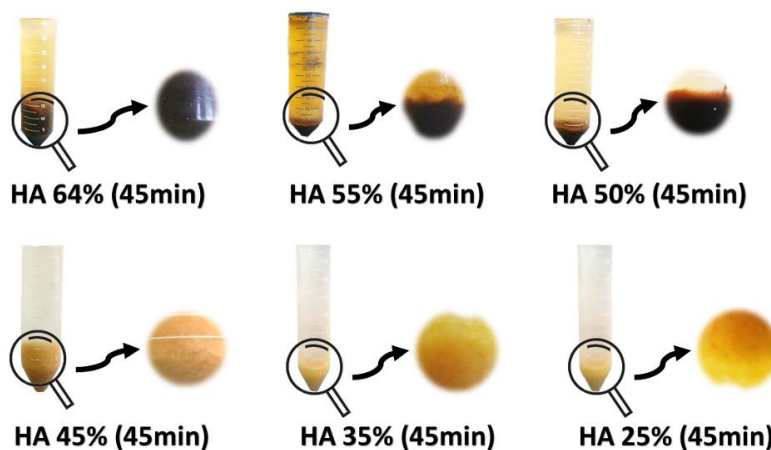
5.2. Isolamento de Nanoestruturas de celulose (Isolamento Ácido ou Enzimático)

A partir da obtenção das amostras pré-tratadas não assistidas (sem-S-M) e assistidas (com-C-M) por micro-ondas, foram empregados dois métodos para isolamento das NECs: hidrólise ácida utilizando ácido sulfúrico e hidrólise enzimática utilizando mistura de enzimas.

Na hidrólise ácida, empregando ácido sulfúrico, a melhor concentração comumente descrita na literatura é de 64% (m/m) de ácido sulfúrico (KRISHNAMACHARI et al., 2012; JONOOBI et al., 2015; CHOWDHURY; HAMID, 2016; SINGH et al., 2017), obtendo em diversas pesquisas uma distribuição de tamanho de partículas estreita e homogênea. Por este motivo, a concentração de ácido sulfúrico empregada neste trabalho foi 64 (m/m).

Contudo, uma vez que as amostras foram submetidas à dois pré-tratamentos consecutivos para remoção dos componentes lignocelulósicos (lignina, hemicelulose e extrativos), ou seja, a mercerização e o branqueamento, o teor final destes constituintes influenciou o processo de isolamento. No caso das amostras pré-tratadas sem assistência de micro-ondas, houve elevada remoção de hemicelulose e remoção parcial de lignina, deixando as microfibrilas mais expostas e, assim, como se pode observar as NECs em solução aquosa na Figura 26.

Figura 26. Isolamento de NECs por hidrólise ácida, com variação de concentrações.



Fonte: Elaborado pelo autor.

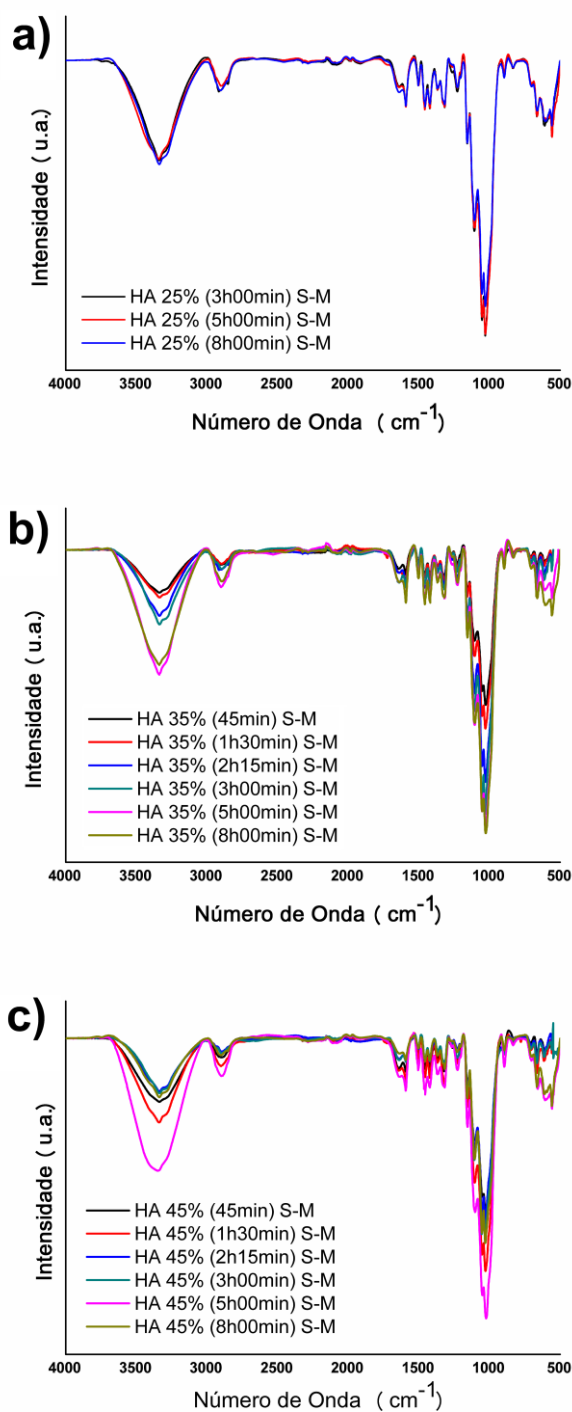
Na concentração de 64% (m/m) de ácido sulfúrico observou-se o escurecimento da solução de NECs, sendo um indicativo de aparente degradação da parte cristalina da celulose, como descrito por Carvalho e colaboradores (2017) (CARVALHO et al., 2017). Isso pode ser ocasionado pelo acesso facilitado às microfibrilas, o que as torna mais suscetíveis ao ataque químico em presença de concentrações elevadas de ácido.

Com a finalidade de minimizar este efeito, foi realizada uma varredura contemplando distintas concentrações de ácido sulfúrico (55, 50, 45, 35, 25%). Como observado na Figura 28,

a degradação é diminuída quando são empregadas as menores concentrações de ácido (45, 35 e 25%), porém, em concentrações baixas, a distribuição de tamanho e a homogeneidade das amostras é afetada. Assim, os ensaios foram realizados com variações no tempo de reação (45min, 1h30min, 2h15min, 3h00min, 5h00min e 8h00min) para as três concentrações com melhor performance, possibilitando escolher a melhor condição.

Na Figura 27, são apresentados os espectros de FTIR das NECs referentes aos processos de isolamento ácido com variações na concentração (45, 35 e 25%) e tempos de reação (45min, 1h30min, 2h15min, 3h00min, 5h00min e 8h00min).

Figura 27. Espectros de FTIR por transmitância, referentes à hidrólise ácida para isolamento de NECs de fibra de eucalipto, com variação de concentrações e tempos de reação.

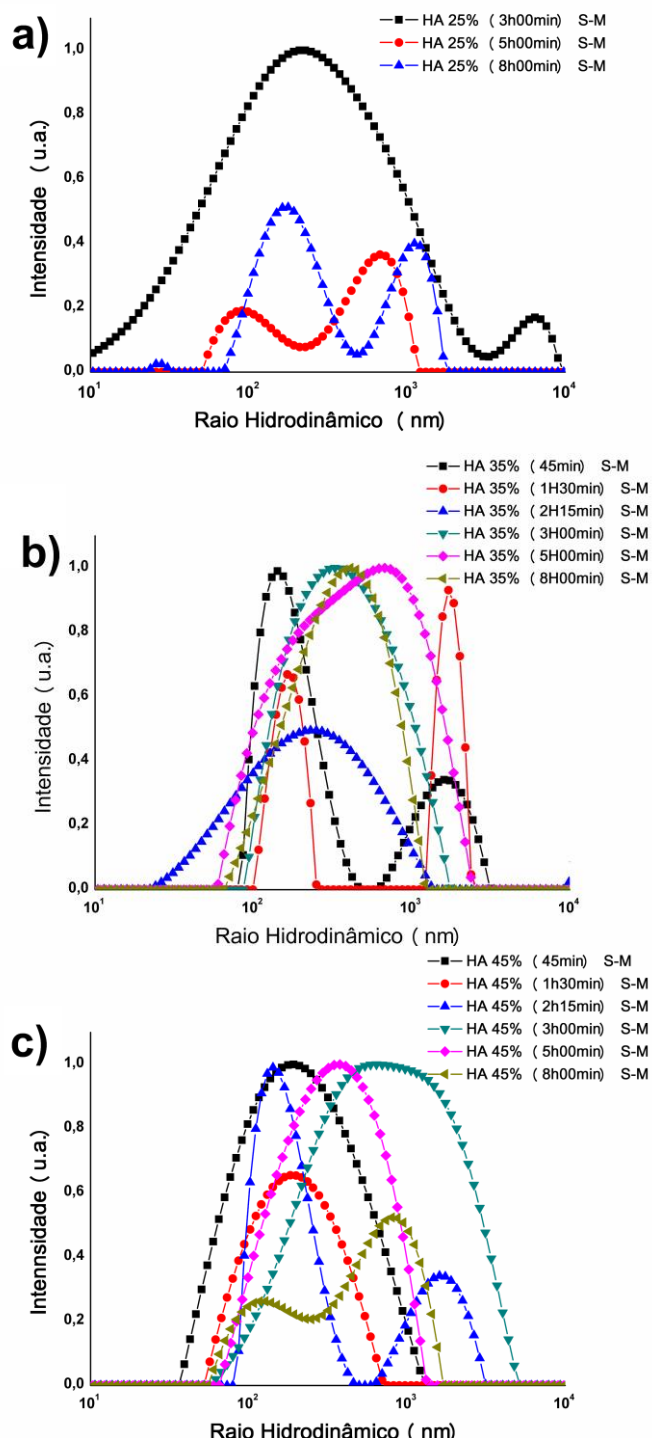


Fonte: Elaborado pelo autor.

À medida em que ocorre aumento da concentração do ácido, nitidamente percebe-se uma tendência ao aumento da intensidade dos picos característicos da celulose, como aqueles descritos na Tabela 3.

Essas bandas e picos aparecem com maior intensidade do que nos processos de pré-tratamento, devido a dissolução da parte amorfa da celulose e aumento da região cristalina (KRISHNAMACHARI et al., 2012; CHOWDHURY; HAMID, 2016; AL-DULAIMI; WANROSLI, 2017). Adicionalmente, a distribuição de tamanho das partículas sofreu influência do tempo de reação e da concentração do ácido, como pode ser observado na Figura 28 e na Tabela 5.

Figura 28. Distribuição de tamanho de partículas segundo as variações de tempo de reação e concentração do ácido, sendo **a.** 25% ácido sulfúrico **b.** 35% ácido sulfúrico e **c.** 45% ácido sulfúrico.



Fonte: Elaborado pelo ator.

Tabela 6. Tamanho médio de partículas e rendimento para as NECs isoladas por hidrólise ácida, nas amostras pré-tratadas sem micro-ondas.

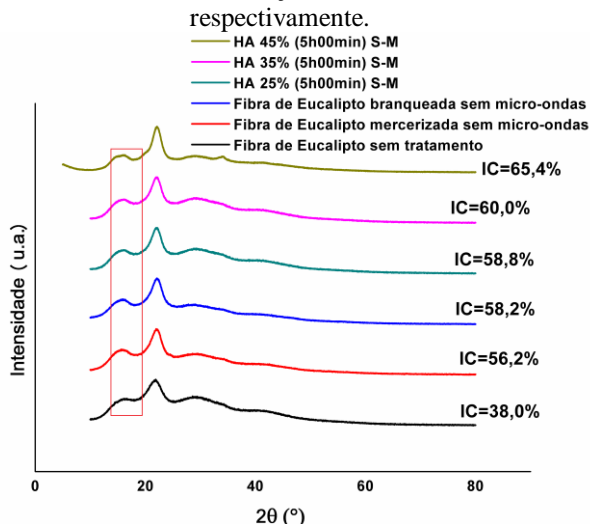
Amostras	1° Pico (nm)	2° Pico (nm)	Rendimento de NECs (%)
HA 25% (3h00min) S-M	206±8	2904±80	11±0,2
HA 25% (5h00min) S-M	230±22	2750±139	15±0,5
HA 25% (8h00min) S-M	218±10	10308±5355	17±0,2
HA 35% (45min) S-M	147±8	1638±34	15±0,3
HA 35% (1h30min) S-M	169±2	364±4	17±0,5
HA 35% (2h15min) S-M	242±9	-	18±0,7
HA 35% (3h00min) S-M	330±4	-	18±0,9
HA 35% (5h00min) S-M	351±11	-	23±0,3
HA 35% (8h00min) S-M	330±10	-	24±0,5
HA 45% (45min) S-M	188±8	-	17±1,2
HA 45% (1h30min) S-M	188±22	-	19±0,9
HA 45% (2h15min) S-M	141±40	1600±600	21±0,8
HA 45% (3h00min) S-M	674±110	-	22±0,6
HA 45% (5h00min) S-M	125±6	-	25±0,2
HA 45% (8h00min) S-M	109±5	662±80	22±0,7

Observou-se, a partir da Figura 28, que com a diminuição da concentração de ácido sulfúrico, as curvas adquirem distribuições bimodais. Com o aumento da concentração, as curvas tornam-se monomodais, assim melhorando a homogeneidade dos resultados. Porém com o aumento do tempo, a heterogeneidade dos resultados e a intensidade para os maiores valores diminuem, evidenciando, assim, a diminuição no tamanho a partir do aumento do tempo de reação.

Outra característica importante é expressa a partir da concentração, onde na concentração de 25% de ácido, o tamanho médio das partículas é elevado (conforme indicado na Tabela 6), porém com o aumento da concentração para 35 e 45%, a distribuição de tamanho torna-se mais estreita e apresenta picos mono e bimodais, com diminuição no tamanho das partículas. Isto significa que, com o aumento da concentração e tempo de reação, percebe-se uma diminuição gradual no tamanho das partículas, porém, a heterogeneidade dos resultados é elevada. Portanto, os melhores resultados de distribuição de tamanho são obtidos com tempo de reação de 5h00min para concentrações de 45 e 35%, sendo que a melhor condição foi alcançada na concentração de 45% de ácido.

Os resultados dos espectros de FTIR e DLS podem ser corroborados com difratogramas de raios-X, como apresentado na Figura 29 para as NECs isoladas por hidrólise ácida (HA) oriundas de pré-tratamentos não-assistidos por micro-ondas nas concentrações de 25%, 35% e 45%, com 5h00min de reação.

Figura 29. Difratomogramas da fibra de eucalipto sem tratamento, mercerizada e branqueada sem micro-ondas e NECs isoladas por hidrólise ácida (HA), nas concentrações de 25, 35 e 45%, em tempo de reação de 5h00min, respectivamente.



Fonte: Elaborado pelo autor.

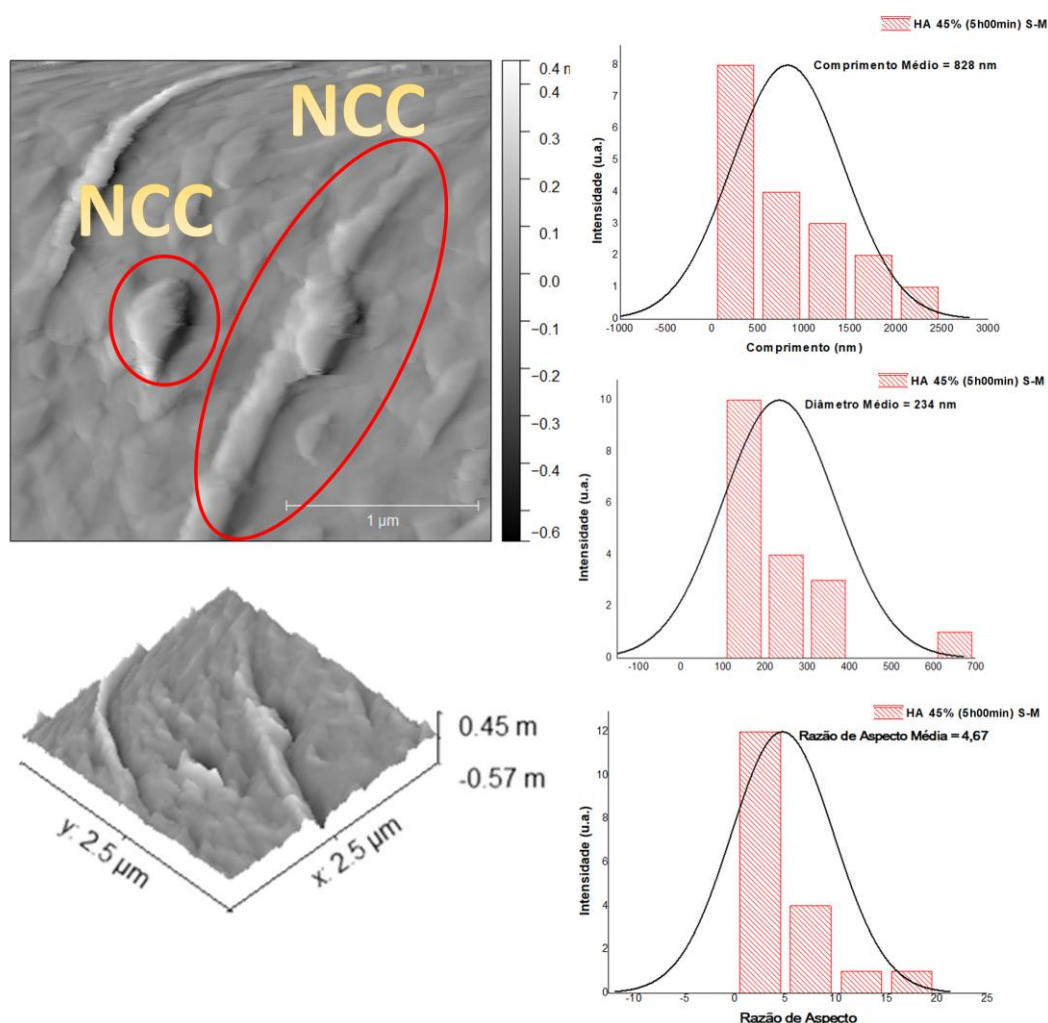
Os resultados da Figura 29 indicam a presença da celulose tipo II, oriunda da mercerização da fibra por meio do emprego de uma base (NaOH), consistindo no aumento do pico em $2\theta=20^\circ$, como destacado na Figura 29, na qual teve um aumento de intensidade após o isolamento das NECs (CHOWDHURY; HAMID, 2016; LIU et al., 2017a; XU; XU; YUE, 2017; SANTOS et al., 2018).

Outro aspecto significativo apresentado pelos difratogramas da Figura 29 ocorre pelo aumento do índice de cristalinidade (IC%) após o isolamento ácido. Para a amostra fibra de eucalipto branqueada sem micro-ondas, o índice de cristalinidade foi de 58,2%. Após o isolamento ácido, com concentrações maiores, o índice de cristalinidade apresentou um pequeno aumento. Isso se deve a baixa concentração de ácido, na qual possivelmente não dissolve bem a fase amorfa da celulose, assim, não alterando significativamente o valor do índice de cristalinidade. Contudo, para a amostra HA 45% (5h00min) S-M, o índice de cristalinidade foi de 65,4%, ou seja, a fase amorfa da celulose possivelmente foi dissolvida no

meio ácido, conseqüentemente, aumentando os domínios cristalinos da celulose (PALME; THELIANDER; BRELID, 2016; CARVALHO et al., 2017).

Para determinar o tipo de nanocelulose (nanocristal - NCC ou nanofibrila - NFC) obtida para a NEC HA 45% (5h00min) S-M, foram realizadas imagens de Microscopia de Força Atômica (AFM) e medidas de comprimento, diâmetro e razão de aspecto, apresentados na Figura 30.

Figura 30. Imagens de AFM e distribuição de tamanho das dimensões das NECs, referente ao comprimento, largura e razão de aspecto, para as amostras pré-tratadas sem micro-ondas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

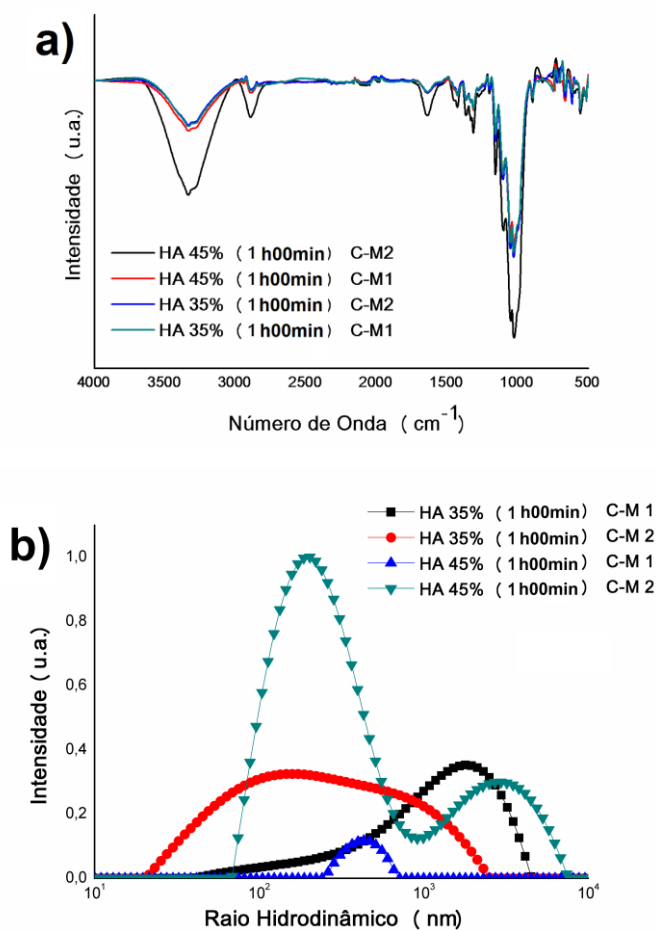
A partir das imagens obtidas por AFM da Figura 30, podemos observar a formação de nanocristais de celulose com variação de tamanho. As dimensões das nanoestruturas

apresentam comprimento médio de 828 nm e diâmetro médio de 234 nm, com uma razão de aspecto média de 4,67, porém com comprimento elevado (TONOLI et al., 2012; LIU et al., 2017a; SINGH et al., 2017).

A formação de nanocristais de celulose (NCCs) pode ser atribuída pela dissolução eficaz da fase amorfa pelo isolamento ácido, formando assim estruturas mais cristalinas (YU; WU, 2010; PALME; THELIANDER; BRELID, 2016). Além disso, o rendimento, expresso na Tabela 6, aumentou conforme houve o acréscimo no tempo de reação e na concentração do ácido, tendo sido o tempo de 5h00min e a concentração de 45% a condição mais satisfatória.

Afim de obter NCCs foram realizados isolamentos ácidos em 35 e 45% de ácido, a partir das melhores condições obtidas pelos pré-tratamentos assistidos por micro-ondas, ou seja, as amostras Tratada H_2O_2 32%/2H/400W (NaOH/100W) e Tratada H_2O_2 16%/2H/400W (NaOH/400W), expressas pelas condições 1 e 2, respectivamente. Os espectros de FTIR, na Figura 31.a apresentam os resultados para as NECs isoladas pelo método ácido a partir das fibras pré-tratadas por micro-ondas.

Figura 31. a. Espectros de FTIR para NECs pré-tratadas com micro-ondas, nas concentrações de 35 e 45% de ácido sulfúrico e **b.** distribuição de tamanhos de partículas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Nos espectros, apresentados na Figura 31.a, os picos de celulose apresentaram um aumento de intensidade, quando comparados às amostras pré-tratadas não-assistidos por micro-ondas; uma vez que a remoção dos componentes lignocelulósicos foi eficiente, a estrutura das microfibrilas de celulose foi mais exposta, propiciando o isolamento das NECs. Estes resultados demonstram a eficiência no isolamento de NECs oriundas de fibras pré-tratadas assistidas por micro-ondas, pelo aumento do percentual de celulose das NECs, como descritos na literatura (SINGH et al., 2017; ISAAC et al., 2018).

Além disso, estes resultados podem ser corroborados pela distribuição de tamanho de partículas e tamanho médio, apresentados pelos resultados de DLS na Figura 31.b e Tabela 7.

Tabela 7. Tamanho médio de partículas e rendimento para as NECs isoladas por hidrólise ácida, nas amostras pré-tratadas com micro-ondas.

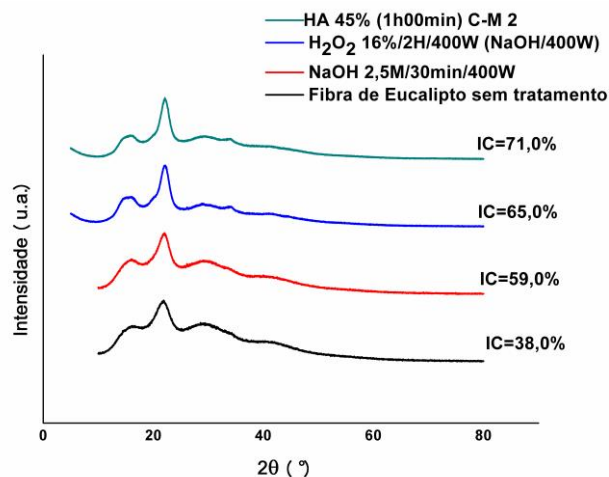
Amostras	1° Pico (nm)	2° Pico (nm)	Rendimento de NECs (%)
HA 35% (1h00min) C-M 1	1791±29	-	28±0,4
HA 35% (1h00min) C-M 2	246±4	-	30±1,2
HA 45% (1h00min) C-M 1	398±12	-	31±0,2
HA 45% (1h00min) C-M 2	203±8	2944±27	36±0,3

As conclusões referentes à distribuição de tamanho das partículas ilustradas na Figura 31.b. e Tabela 7 corroboram os resultados dos espectros de FTIR da Figura 31.a., com distribuições monomodais e bimodais, tamanhos de partícula menores (especialmente na concentração de 45% para as amostras pré-tratadas com micro-ondas). O resultado mais satisfatório (menores tamanhos de partícula e distribuição bimodal), foi obtido para a NEC HA 45% (1h00min) C-M 2, oriunda da amostra Tratada H₂O₂ 16%/2H/400W (NaOH/400W), na qual foi obtida a melhor designificação e desfibrilação.

Este resultado foi decorrente da maior exposição da celulose e das dimensões da fibra (comprimento e largura) terem diminuído, tornando o isolamento mais eficaz, com melhoria no tamanho final das NECs, comparado às NECs oriundas de fibras pré-tratadas não-assistidas por micro-ondas (ISAAC et al., 2018).

Os resultados de FTIR e DLS corroboram com os resultados dos difratogramas de raios-X, expressos na Figura 32, referente a fibra de eucalipto sem tratamento, mercerizada e branqueada assistida por micro-ondas e o melhor resultado de tamanho de partículas por DLS (HA 45% (1h00min) C-M 2).

Figura 32. Difratomogramas da fibra de eucalipto sem tratamento, mercerizada e branqueada assistida por micro-ondas e a NEC HA 45% (1h00min) C-M 2, respectivamente.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 32 apresentou um valor de índice de cristalinidade (IC%) maior para a NEC HA 45% (1h00min) C-M 2. Como observado nos resultados para os processos de pré-tratamento assistido por micro-ondas, o índice de cristalinidade obteve aumento significativo. A partir do emprego destas fibras pré-tratadas para o isolamento de NECs, o índice aumentou de 65,0% para 71,0%, ou seja, ao isolar as nanoestruturas, a fase amorfa que restava na estrutura da fibra pré-tratada é dissolvida, assim aumentando as regiões cristalinas da celulose cristalina da fibra (XIE et al., 2016b).

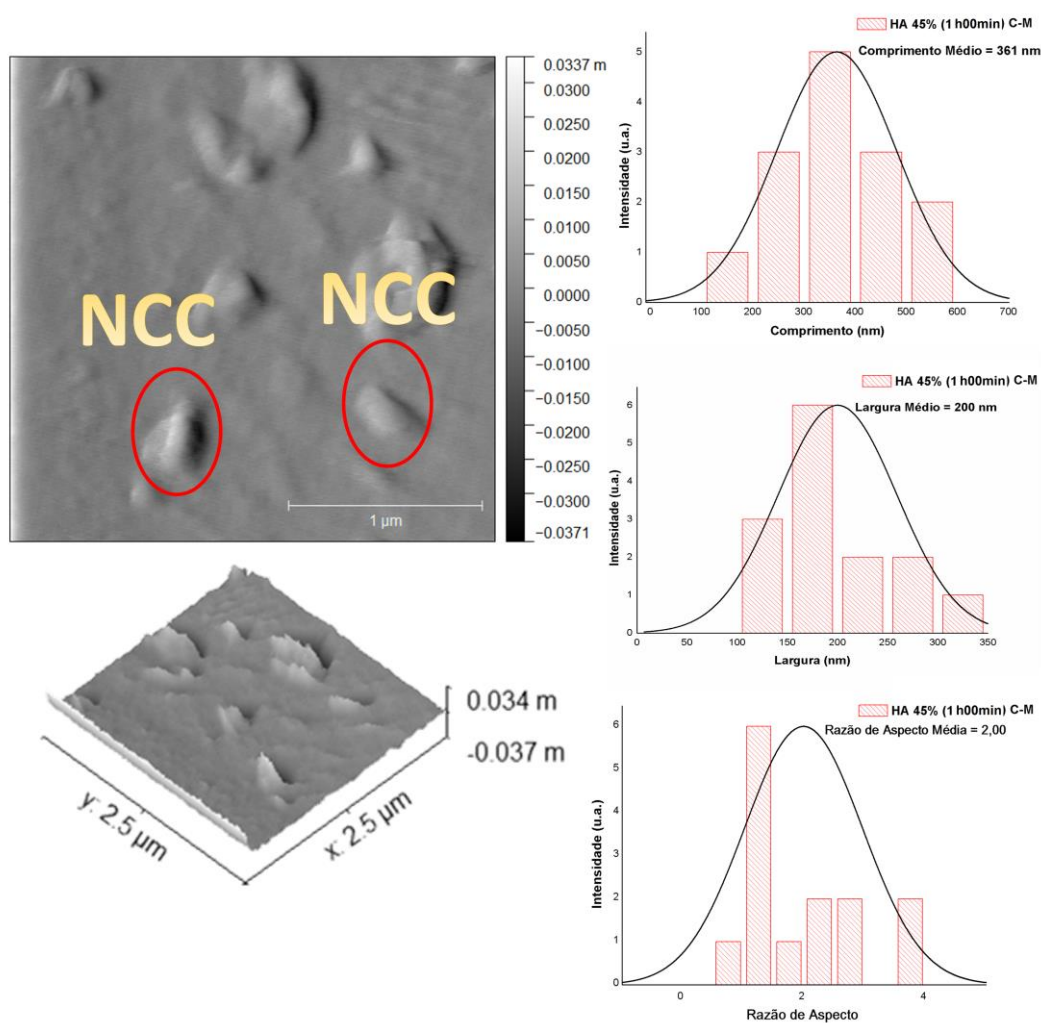
Além disso, o tempo de isolamento foi reduzido, para as NECs oriundas das fibras pré-tratadas assistidas por micro-ondas, das 5 horas de isolamento iniciais para as amostras isentas de pré-tratamentos assistidos por micro-ondas, para 1 hora de hidrólise ácida. Este fato melhorou o rendimento e a distribuição de tamanho, além do ganho para o gasto energético e de uso de reagentes.

O rendimento para a NEC HA 45% (5h00min) S-M foi de $25 \pm 0,2\%$. Com o emprego das fibras pré-tratadas assistidas por micro-ondas no isolamento ácido, a NEC HA 45% (1h00min) C-M 2 obteve rendimento de $36 \pm 0,3\%$. Portanto, além dos tamanhos menores e distribuição de tamanho mais estreita, os pré-tratamentos assistidos por micro-ondas

aumentaram o rendimento nas NECs isoladas por hidrólise ácida, especialmente para a amostra HA 45% (1h00min) C-M 2.

Outra diferença significativa para as NECs isoladas por hidrólise ácida e pré-tratadas com micro-ondas ocorreu no tipo de nanocelulose obtida, o que pode ser visto na Figura 33, pelas imagens e distribuição de tamanho para as dimensões (comprimento e largura) e razão de aspecto.

Figura 33. Imagens de AFM e distribuição de tamanho das dimensões das NECs, referente ao comprimento, largura e razão de aspecto para as amostras pré-tratadas com micro-ondas.

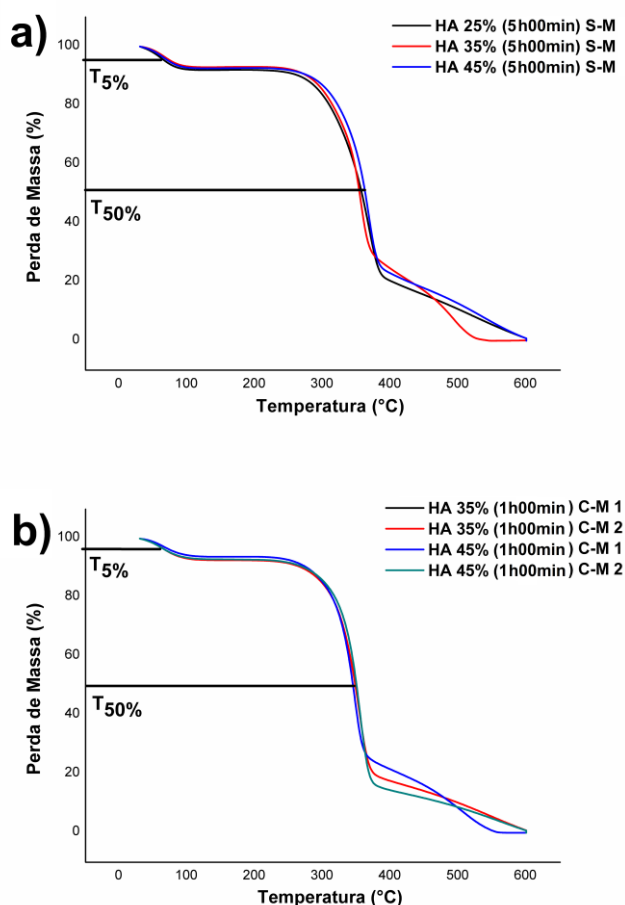


Fonte: Elaborado pelo autor.

Diferentemente das amostras pré-tratadas sem micro-ondas, o comprimento e largura médios das NECs apresentaram redução mais significativa para o comprimento (de 828 nm para 361 nm) e razão de aspecto (de 4,67 para 2,00), assim caracterizando nanocristais de celulose (NCCs) (XU et al., 2013). Considerando um menor tempo de hidrólise e utilização de amostras oriundas do pré-tratamento assistido por micro-ondas, o isolamento de nanocelulose foi mais eficiente, obtendo nanocristais com dimensões regulares e menor razão de aspecto, comparada as NECs isoladas e oriundas dos pré-tratamentos não-assistidos (XIE et al., 2016b; SINGH et al., 2017; ISAAC et al., 2018).

Na Figura 34 estão representados os termogramas para as NECs oriundas do tratamento sem micro-ondas (S-M) e com micro-ondas (C-M).

Figura 34. Curvas de TGA para as NECs obtidas pelo isolamento ácido, destacando a temperatura de perda de massa equivalente a 50% da massa inicial.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A primeira característica observada nas curvas de TGA das fibras em escala nanométrica é o aparecimento dos mesmos estágios de degradação da fibra em escala macro, porém com diminuição de 30 °C e 20 °C (240 °C para 210 °C e 220 °C) para a temperatura de início de degradação no segundo estágio nas NECs pré-tratadas sem micro-ondas (S-M) e para pré-tratadas com micro-ondas (C-M), respectivamente.

Nestas temperaturas ocorre a degradação das estruturas menos complexas, como hemicelulose e parte da celulose; a diminuição da temperatura neste evento térmico pode ser um indicativo da presença de grupos sulfato na superfície da nanocelulose, oriundos do isolamento ácido, que diminuem a estabilidade térmica da fibra devido à catálise da degradação térmica, diminuindo as temperaturas de início dos eventos térmicos. Adicionalmente, a remoção de componentes não-celulósicos, como lignina, hemicelulose e extrativos, acelera o processo termo-degradativo (KRISHNAMACHARI et al., 2012; TONOLI et al., 2012; XIE et al., 2016b; CARVALHO et al., 2017). A Tabela 8 apresenta as temperaturas de perda de massa em 5 e 50% para as NECs isoladas por hidrólise ácida.

Tabela 8. Temperaturas de perda de massa em 5 e 50% para todas as NECs obtidas por hidrólise ácida.

Amostras	T _{5%} (°C)	T _{50%} (°C)
Fibra de Eucalipto sem tratamento	77	345
Fibra de Eucalipto tratada (H ₂ O ₂) sem micro-ondas	79	322
Tratada H ₂ O ₂ 16%/2H/400W (NaOH/400W)	86	351
HA 25% (5h00min) S-M	68	347
HA 35% (5h00min) S-M	73	344
HA 45% (5h00min) S-M	79	342
HA 35% (1h00min) C-M 1	77	346
HA 35% (1h00min) C-M 2	77	343
HA 45% (1h00min) C-M 1	82	345
HA 45% (1h00min) C-M 2	66	330

Outro fenômeno observado, expresso na Tabela 8, refere-se à diminuição nas temperaturas a 5 e 50% de perda de massa das NECs pré-tratadas sem micro-ondas (S-M), o que representa uma pequena queda na estabilidade térmica. Para as NECs pré-tratadas com micro-ondas (C-M), a estabilidade diminuiu para a amostra HA 45% (1h00min) C-M 2, na qual também se obteve melhor distribuição de tamanho de partículas. A diminuição na estabilidade

térmica, primeiramente deve-se ao processo de deslignificação eficaz dos pré-tratamentos assistidos por micro-ondas, além do possível efeito dos grupos sulfato presentes na superfície, que impacta na degradação térmica das nanoestruturas (KRISHNAMACHARI et al., 2012; CARVALHO et al., 2017).

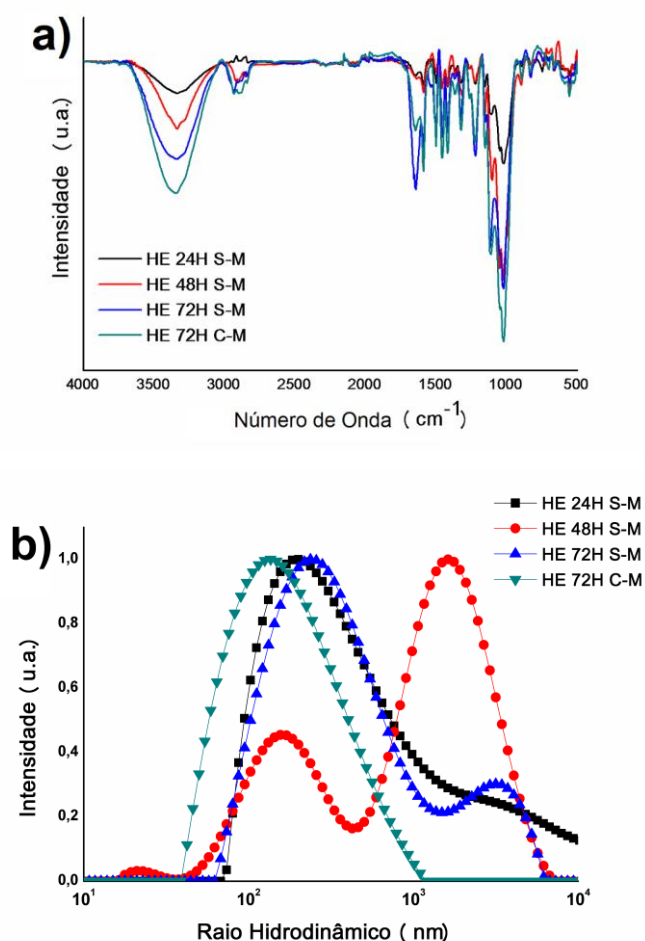
Os melhores resultados de NECs em termos de rendimento, foram obtidos para partículas de até 300 nm, conforme expresso na Tabela 7. O rendimento aumenta com o aumento do tempo de reação e concentração de ácido, sendo mais expressiva a diferença para a amostra HA 45% (1h00min) C-M 2, a qual apresentou melhores resultados de tamanho, propriedade térmica, além de apresentar rendimento maior do que as NECs pré-tratadas sem micro-ondas.

Para comparação de metodologias de isolamento nas amostras pré-tratadas sem e com assistência de micro-ondas, além da hidrólise ácida com ácido sulfúrico, foi empregada a hidrólise enzimática. Esta consistiu de um processo de enzimólise, utilizando o complexo de enzimas do tipo celulase, na qual inclui $\text{exo-}\beta$ 1,4-glucanase (exoglucanase), $\text{endo-}\beta$ 1,4-glucanase (endoglucanase) e β 1,4-glucanase. Inicialmente ocorre ação da endoglucanase nas regiões amorfas da fibra de celulose, hidrolisando as ligações glicosídicas de forma randômica e produzindo novas extremidades da cadeia de polissacarídeo. A exoglucanase atua na extremidade redutora e não redutora da cadeia de polissacarídeo, hidrolisando a ligação glicosídica e clivando a cadeia de celulose na celobiose e as duas (endoglucanase e exoglucanase) produzem oligoglucose solúvel, sendo finalmente degradada em glicose pela glucosidase, assim diminuindo o tamanho da partícula em escala nanométrica. O tempo de hidrólise enzimática influencia o percentual de produção e o tamanho das nanopartículas (FILSON; DAWSON-ANDOH; SCHWEGLER-BERRY, 2009; CHEN et al., 2018b; BAULI et al., 2019).

Neste trabalho, foram inicialmente empregados os tempos de reação de 24, 48 e 72 h, para as amostras pré-tratadas sem micro-ondas, observando-se as mudanças na estrutura, tamanho e produção de glicose, e também na estabilidade térmica das NECs.

Na Figura 35.a., pelo espectro de FTIR pode-se observar as mudanças na estrutura química das NECs isoladas por hidrólise enzimática a partir das fibras pré-tratadas não-assistidas e assistidas por micro-ondas.

Figura 35. a. Espectro de FTIR e **b.** Distribuição de Tamanho de Partículas para as NECs isoladas por hidrólise enzimática a partir das amostras pré-tratadas sem (S-M) e com (C-M) micro-ondas.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

É possível verificar modificações e aumento de intensidade das bandas características da celulose e diminuição gradual das bandas de hemicelulose e lignina que ainda permaneceram na fibra após os pré-tratamentos, como descritos nas Tabelas 3 e 2. Uma característica interessante foi observada no pico e banda desenvolvidos em 2900 cm^{-1} e 3400 cm^{-1} , tendo ocorrido o aumento de intensidade destes picos, em função do aumento do tempo de reação, como resultado da dissolução da parte amorfa da celulose, aumento da fração cristalina e

diminuição do tamanho das partículas (FILSON; DAWSON-ANDOH; SCHWEGLER-BERRY, 2009; AL-DULAIMI; WANROSLI, 2017).

Além disso, o aumento da intensidade da banda de hidroxilas, em 3400 cm^{-1} , mostra a diminuição da intensidade das ligações intermoleculares (BAULI et al., 2019). Esta diferença pode ser atribuída ao processo de pré-tratamento, pois com uma elevada remoção da lignina e hemicelulose, a intensidade dos picos aumentou com o passar do tempo, sendo mais pronunciado para reações ocorridas ao longo de 72 horas.

Corroborando com os resultados expressos pelos espectros da Figura 35.a e o tamanho de partículas, apresentado na Figura 35.b., Tabela 9 sofreu influência dos tempos de hidrólise enzimática.

Tabela 9. Tamanho médio de partículas e rendimento para as NECs isoladas por hidrólise enzimática nas amostras pré-tratadas sem e com micro-ondas.

Amostras	1° Pico (nm)	2° Pico (nm)	Rendimento (%)
HE 24H S-M	200±50	-	6±0,03
HE 48H S-M	156±12	1620±22	10±0,05
HE 72H S-M	237±5	1862±10	13±0,10
HE 72H C-M	136±2	-	18±0,02

Com 72 h de reação, foi verificada uma diminuição significativa no tamanho das partículas. Além disso, foi verificado que este tipo de isolamento foi mais eficaz que a hidrólise ácida, quanto à diminuição do tamanho médio de partículas conforme o aumento do tempo de reação. Este efeito deve-se à diminuição da concentração de ácido, que diferentemente da hidrólise enzimática, impacta no tamanho e dimensões das NECs.

Em relação ao rendimento, com 72 h de reação, o rendimento foi de 13±0,10, sendo maior do que os tempos de 24h e 48h, assim destacando este tempo como ideal para o isolamento enzimática.

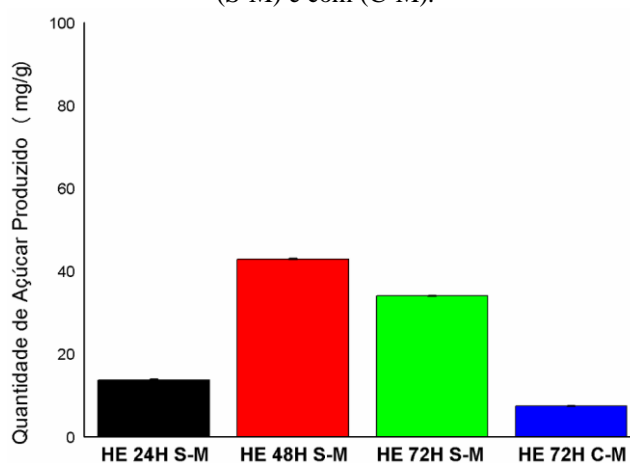
Como o resultado de 72 h foi satisfatório e promissor para as fibras pré-tratadas sem micro-ondas (S-M), o mesmo tempo foi empregado para a hidrólise enzimática a partir das fibras pré-tratadas assistidas (C-M) micro-ondas, na qual foram obtidos resultados melhores

com relação aos espectros de FTIR, com o aumento da intensidade da banda de hidroxilas, em 3400 cm^{-1} e das ligações C-H, em 2900 cm^{-1} .

A distribuição de tamanho das partículas foi monomodal para HE 72H C-M, demonstrando diminuição na heterogeneidade dos resultados, quando comparados à NEC oriunda de fibras pré-tratadas sem micro-ondas (S-M), com relação ao tamanho das partículas relatado na Tabela 9. Este efeito deve-se à eficiência no processo de pré-tratamento resultante da utilização de micro-ondas, sendo a melhor condição representada pela amostra Tratada H_2O_2 16%/2H/400W (NaOH/400W), na qual o percentual de lignina e hemicelulose foram muito pequenos, pela remoção das barreiras (lignina e hemicelulose) ao isolamento enzimático, facilitando o acesso das enzimas às microfibrilas para o isolamento das NECs (FILSON; DAWSON-ANDOH; SCHWEGLER-BERRY, 2009; LI et al., 2012; BORNSCHEUER; BUCHHOLZ; SEIBEL, 2014; CONESA et al., 2016; CHEN et al., 2018b; BAULI et al., 2019).

Outra característica que impacta a eficiência do isolamento enzimático, observada durante o processo, foi a quantificação de açúcares gerados durante a hidrólise enzimática, apresentada na Figura 36. Quantidades elevadas de açúcares podem diminuir a eficiência do isolamento, funcionando como barreira para a diminuição do tamanho da escala macro para a escala nanométrica (LI et al., 2012; CONESA et al., 2016; CHEN et al., 2018b; BAULI et al., 2019).

Figura 36. Quantificação de açúcares gerados durante a hidrólise enzimática para as amostras pré-tratadas sem (S-M) e com (C-M).

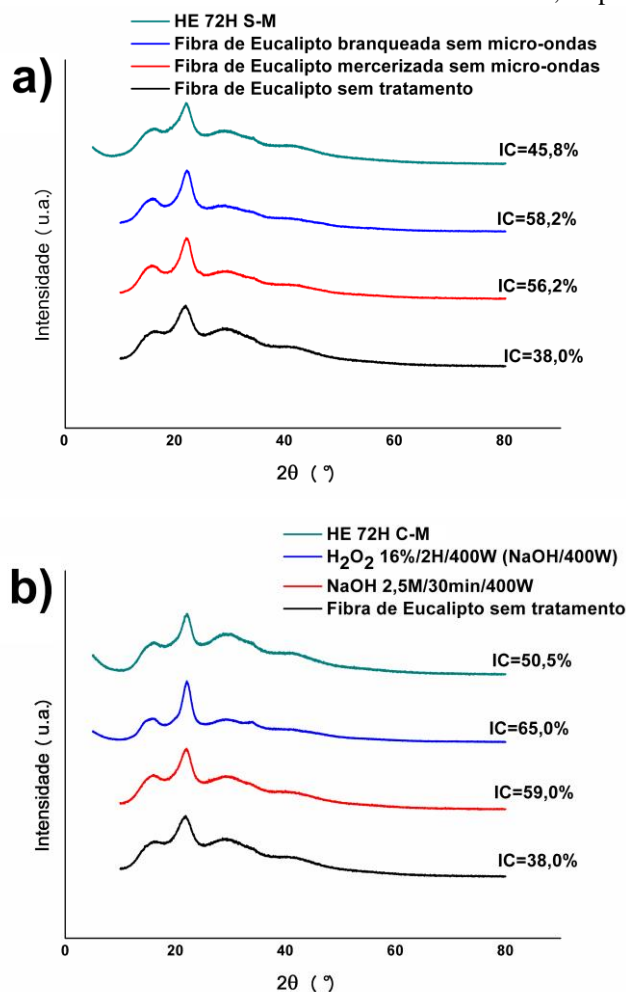


Fonte: Elaborado pelo autor.

Corroborando os resultados de distribuição de tamanho de partículas da Figura 35.b, a quantificação de açúcares produzidos, apresentada da Figura 36, indicou que, para as NECs oriundas do pré-tratamento sem (S-M) micro-ondas (HE 72H S-M), as quantificações de açúcares e de tamanhos de partículas mostraram os maiores valores. Porém com as NECs oriundas do pré-tratamento com (C-M) micro-ondas (HE 72H C-M), tanto o tamanho quanto a quantificação de açúcares levaram aos menores resultados, ou seja, os melhores resultados no caso do isolamento enzimático, além do rendimento elevado. Este efeito se deve à eficiência dos pré-tratamentos com micro-ondas na remoção das barreiras (lignina e hemicelulose), assim como previamente descrito na literatura (LI et al., 2012; CONESA et al., 2016).

Como observado nos espectros de FTIR, descritos anteriormente, o aumento da intensidade dos picos de celulose demonstra um possível impacto direto no índice de cristalinidade. Portanto, na Figura 37.a e b são apresentados os difratogramas para as NECs isoladas por hidrólise enzimática (HE) e oriundas de fibras pré-tratadas não-assistidas (S-M) e com micro-ondas (C-M).

Figura 37. Difratomogramas da fibra de eucalipto sem tratamento, mercerizada e branqueada não assistida e assistida por micro-ondas e NECs HE 72H S-M e HE 72H C-M, respectivamente.

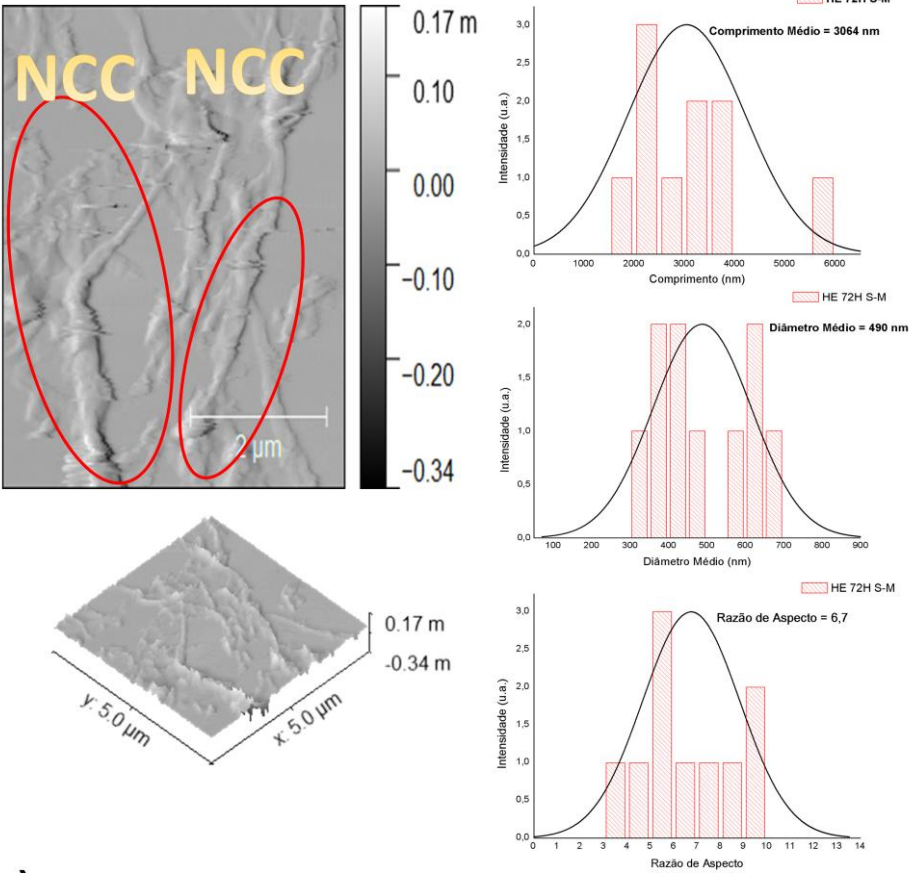


Fonte: Elaborado pelo autor.

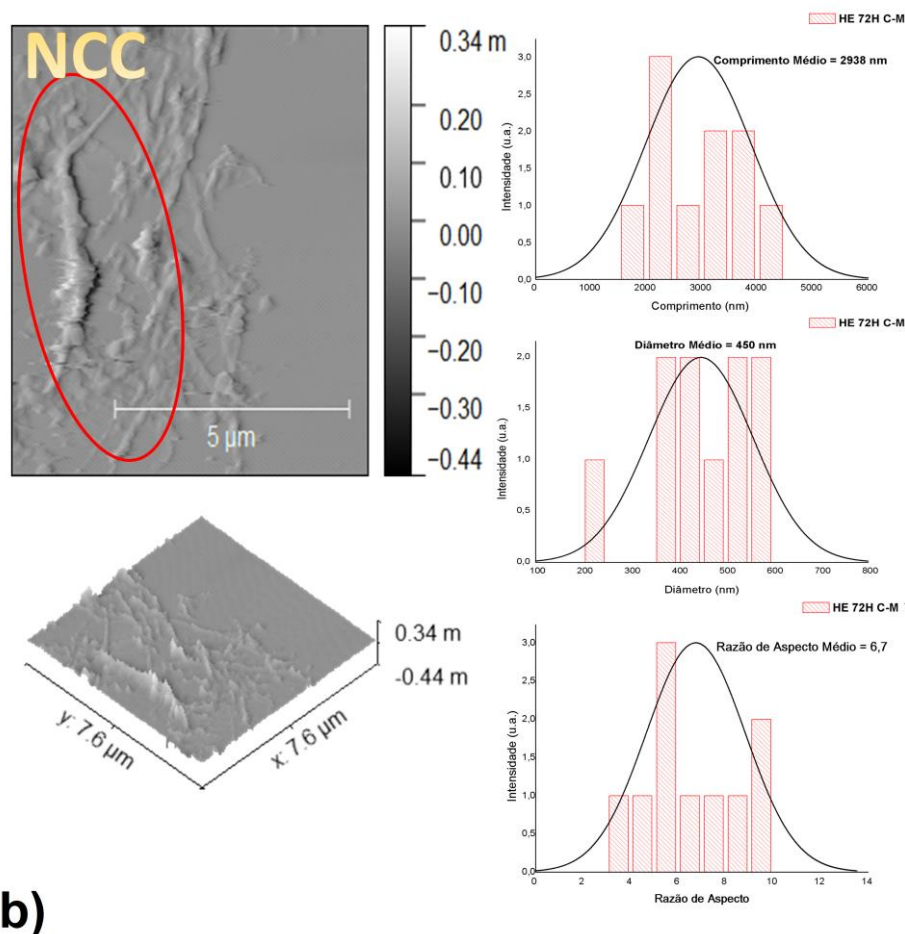
Os difratogramas apresentados na Figura 37.a mostram que houve uma redução de cristalinidade para a NEC HE 72H S-M, em relação a fibra de eucalipto branqueada sem micro-ondas. Este efeito pode ser atribuído a ação das enzimas endoglucanase, na qual durante o processo hidrolítico, esta enzima não seleciona entre estruturas cristalinas ou amorfas, hidrolisando ambas as regiões, resultando assim em estruturas de baixa cristalinidade (BAULI et al., 2019). O mesmo efeito para as NECs oriundas de fibras pré-tratadas não-assistidas por micro-ondas pode ser observado para as NECs oriundas de fibras pré-tratadas assistidas por micro-ondas, como para a NEC HE 72H C-M, na Figura 37.b, com um pequeno aumento de cristalinidade.

Na Figura 38.a e b são apresentadas as imagens de AFM e distribuição de tamanho para comprimento, diâmetro e razão de aspecto para as NECs obtidas por hidrólise enzimática das NECs riundas dos pré-tratamentos sem (S-M) e com (C-M) micro-ondas.

Figura 38. Imagens de AFM das NECs obtidas por hidrólise enzimática e oriundas de fibras pré-tratadas **a)** sem e **b)** com micro-ondas, referente ao comprimento, largura e razão de aspecto.



a)

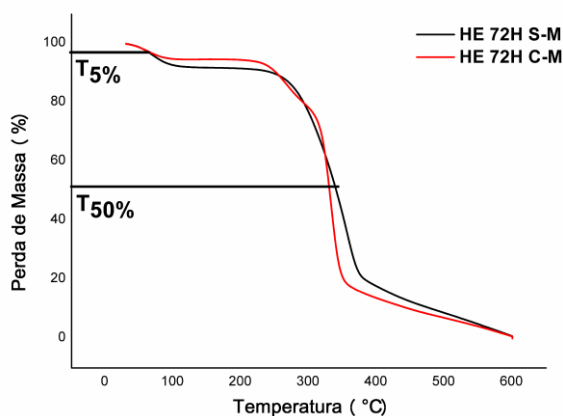


Fonte: Elaborado pelo autor.

Observou-se na Figura 38, a presença de nanocristais de celulose (NCCs), nos dois casos para as NECs oriundas de pré-tratamentos sem e com micro-ondas, ou seja, as enzimas atacaram pontos específicos da fibra, porém sem a dissolução significativa da fase amorfa (TONOLI et al., 2012; BAULI et al., 2019). Este fato propiciou isolamento de NECs com razão de aspecto elevada, comparadas as NECs isoladas por hidrólise ácida.

Outra característica que influencia no desempenho das nanoestruturas obtidas é a estabilidade térmica, apresentada pelos termogramas e temperatura de perda de massa em 5 e 50% na Figura 39 e Tabela 10, respectivamente.

Figura 39. Curvas de TGA para as NECs obtidas pelo isolamento ácido, destacando a temperatura de perda de massa a 5 e 50%.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 10. Temperaturas de perda de massa em 5 e 50% para todas as NECs obtidas pela hidrólise enzimática.

Amostras	T _{5%} (°C)	T _{50%} (°C)
Fibra de Eucalipto sem tratamento	77	345
Fibra de Eucalipto tratada (H ₂ O ₂) sem micro-ondas	79	322
Tratada H ₂ O ₂ 16%/2H/400W (NaOH/400W)	86	351
HE 72H S-M	93	340
HA 72H C-M	77	330

Na Figura 39 e Tabela 10 é possível observar, pelas curvas de TGA, uma diminuição das temperaturas de início dos eventos térmicos em 30 °C para as NECs oriundas de pré-tratamentos sem (S-M) e com (C-M) micro-ondas (de 190 °C para 170 °C), apresentando valores menores comparados aos resultados expressos pelas NECs isoladas pela hidrólise ácida. Na Tabela 10, foi verificada a diminuição da estabilidade térmica expressa pela temperatura de perda de massa em 5 e 50%. Possivelmente a diminuição da estabilidade pode ser atribuída à elevada remoção dos componentes lignocelulósicos (lignina e hemicelulose), não somente oriunda do pré-tratamento, mas resultante da hidrólise enzimática (DU et al., 2017; PHANTHONG et al., 2018).

Os rendimentos do isolamento enzimático, expressos na Tabela 9, mostraram que este processo, ainda que atinja os tamanhos e distribuições de tamanho mais adequados e

homogêneos, não apresenta rendimentos elevados comparados aos rendimentos obtidos pelas NECs isoladas por hidrólise ácida. Comparando os valores de rendimentos da Tabela 6 e 7, com os resultados da Tabela 9, referente as NECs isoladas por hidrólise ácida oriundas das fibras pré-tratadas sem e com micro-ondas, respectivamente, podemos observar maiores valores para as NECs isoladas por hidrólise ácida. Este fato pode ser atribuído a diferença que há no processo hidrolítico, pois na hidrólise ácida, os ácidos comumente empregados (HCl ou H₂SO₄) podem dissolver com maior intensidade a fase amorfa da celulose, assim aumentando fase cristalina que pode facilitar o isolamento de nanoestruturas. No caso do processo enzimático, a seletividade das enzimas utilizadas, quanto aos pontos de ataque enzimático na fibra não dissolve intensamente a fase amorfa da celulose (RIBEIRO et al., 2019). Portanto, estes fatos impactam diretamente no rendimento das NECs obtidas.

Portanto, pelos resultados apresentados para os dois processos distintos de isolamento (hidrólise ácida e enzimática), as NECs obtidas apresentaram uma melhoria em suas características (tamanho, cristalinidade, estabilidade térmica, produção de açúcares e rendimento), quando houve o emprego das fibras pré-tratadas assistidas por micro-ondas (CONESA et al., 2016; BAULI et al., 2019).

No caso da estabilidade térmica, as NECs isoladas pelo isolamento enzimático apresentaram menor perda de estabilidade térmica, comparada as NECs isoladas pela hidrólise ácida. Os melhores rendimentos foram observados para hidrólise ácida, especialmente para as NECs oriundas do pré-tratamento com micro-ondas, de acordo com resultados apresentados por Amezcua-Allieri, Durán e Aburto (AMEZCUA-ALLIERI; SÁNCHEZ DURÁN; ABURTO, 2017), que também obtiveram melhores rendimentos com a utilização de hidrólise ácida.

Considerando as duas metodologias de isolamento de nanoestruturas de celulose, os melhores resultados foram apresentados pelo isolamento ácido. A partir desta metodologia, houve a diminuição do tamanho das partículas, melhoria na distribuição de tamanho, resultando no aumento da cristalinidade das NECs isoladas, especialmente para as NECs oriundas das fibras pré-tratadas com micro-ondas. Estes fatos corroboraram para resultar no isolamento de nanocristais de celulose, com razão de aspecto menor, resultando em dimensões mais

homogêneas das NECs. Além disso, foi verificada a diminuição da estabilidade térmica destas NECs, com aumento do rendimento, comparadas as NECs isoladas pelo método enzimático.

5.3. Modificação Superficial com Surfactante Catiônico

As nanoestruturas de celulose isoladas, tanto por método ácido quanto enzimático possuem propriedades interessantes para diversas aplicações, entre elas o desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos (SOUZA; LIMA; ROSA, 2019). Uma das características inerentes destas nanopartículas ocorre pela elevada capacidade de aglomeração em meio aquoso (coloidal) (MALUCELLI et al., 2018).

Por conta da elevada densidade de hidroxilas que estas nanoestruturas apresentam, há a formação de ligações intermoleculares de pontes de hidrogênio, as quais, na escala nanométrica, aumentam o volume de hidroxilas livres, propiciando uma maior interação entre as nanoestruturas de celulose, induzindo sua aglomeração e modificando seu tamanho (LIU et al., 2017b).

Em outras palavras, o volume de hidroxilas livres interfere na estabilidade coloidal da solução aquosa, modificando estas nanoestruturas. Pelo efeito de aglomeração, quando dispersas em uma matriz, por exemplo, polimérica (no desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos), ao invés de aumentar as propriedades mecânicas, este efeito pode diminuir o módulo de elasticidade e a tensão máxima (HABIBI, 2014; LIN, 2016; TARDY et al., 2017; PHANTHONG et al., 2018).

Por consequência destes efeitos, se vêm modificando a superfície da nanocelulose com grupos funcionais e por uso de surfactantes, os quais possuem uma fração polar e hidrofílica e outra apolar e hidrofóbica, que interage com a superfície da celulose, a depender de como a nanocelulose foi obtida e o que mudou em sua estrutura (REHMAN et al., 2017; TARDY et al., 2017; DE LIMA; DE SOUZA; ROSA, 2018).

Muitos pesquisadores vêm modificando a nanocelulose obtida por hidrólise ácida com surfactantes catiônicos, cuja parte polar da molécula adquire carga positiva quando dispersos em meio aquoso, interagindo com os grupos sulfato ou moléculas que são carregados

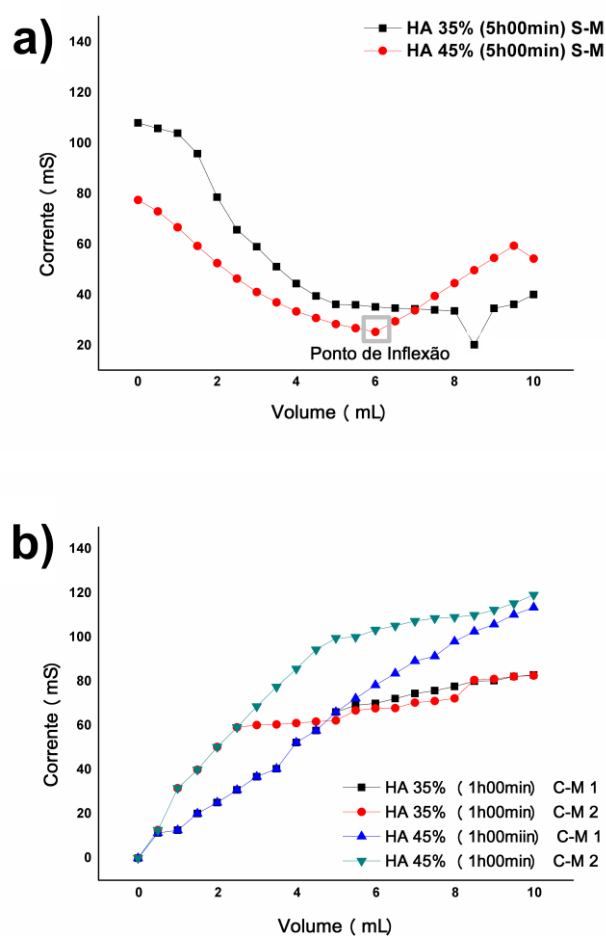
negativamente (como as hidroxilas livres da celulose), oriundos do isolamento ácido (no caso do emprego do ácido sulfúrico), assim promovendo uma estabilização eletrostática (VIANA; DA SILVA; PIMENTEL, 2012; ABITBOL; MARWAY; CRANSTON, 2014; HABIBI, 2014; AN; LONG; NI, 2016; DANISH et al., 2016; LIN et al., 2017a; REHMAN et al., 2017; TARDY et al., 2017).

Para que haja uma modificação satisfatória e eficiente com o surfactante catiônico, no caso das NECs isoladas por meio ácido, geralmente emprega-se a titulação conductométrica para análise do percentual de grupos sulfato da superfície (se houver) da nanocelulose. Este método relaciona o valor do percentual de grupos sulfato com a quantidade exata de surfactante a ser adicionado ao meio aquoso (AL-DULAIMI; WANROSLI, 2017; HAQ et al., 2017). Esta análise é determinada pelo ponto de inflexão da curva de titulação de corrente medida por um condutivímetro. A curva foi estabelecida em função do volume do titulado, de acordo com a Equação 7 (ABITBOL; KLOSER; GRAY, 2013). Além disso, os resultados obtidos pela titulação conductométrica foram comparados com os valores obtidos na análise elementar.

$$\text{Percentual de grupos sulfato (\%)} = \frac{V_{NaOH} \cdot C_{NaOH} \cdot M_W(S)}{m_{susp} \cdot C_{susp}} \times 100\% \quad (\text{Equação 7})$$

Esta medida foi realizada para as NECs oriundas do isolamento ácido pré-tratadas sem micro-ondas (HA 35% e HA 45% (5h00min) S-M) e com micro-ondas (HA 35% e 45% (1h00min) CM 1 e 2). As titulações conductométricas são apresentadas na Figura 40 e os resultados do percentual de grupos sulfato tanto para os valores encontrados na titulação conductométrica quanto na análise elementar são apresentados na Tabela 11.

Figura 40. Percentuais de grupos sulfato das NECs oriundas de amostras pré-tratadas sem **a.** (S-M) e com **b.** (C-M), resultantes das titulações conductométricas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 11. Percentuais de grupos sulfato das NECs oriundas de amostras pré-tratadas sem (S-M) e com (C-M) com micro-ondas, verificados por titulações conductométricas e análise elementar.

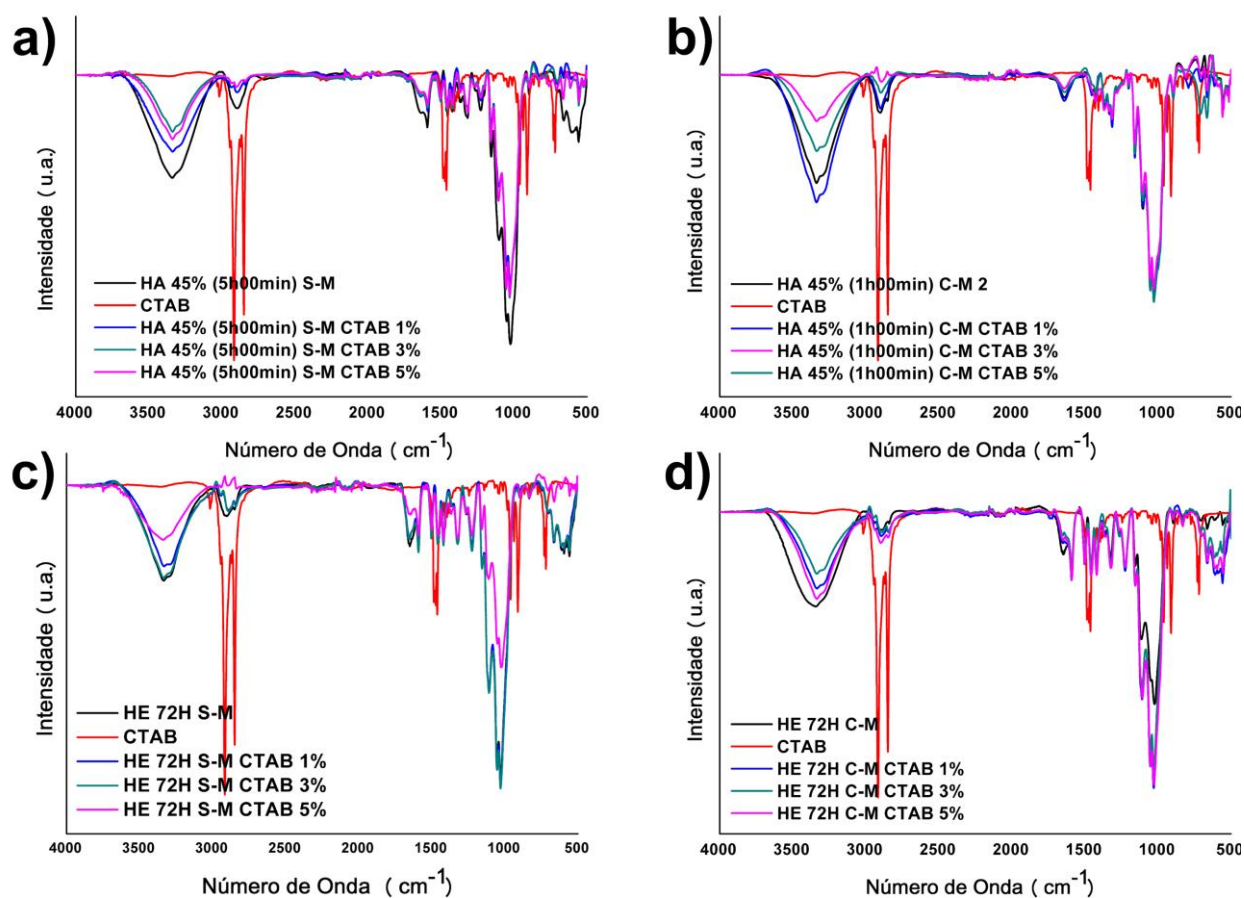
Amostras	S (%) conductometria	S (%) análise elementar
HA 35% (5h00min) S-M	0,38	0
HA 45% (5h00min) S-M	0,36	0
HA 35% (1h00min) C-M 1	-	0
HA 45% (1h00min) C-M 1	-	0
HA 35% (1h00min) C-M 2	-	0
HA 45% (1h00min) C-M 2	-	0

Na Figura 40.a. pode-se observar o ponto de inflexão para as NECs obtidas pelos pré-tratamentos não assistidos por micro-ondas (S-M), no qual verificou-se um percentual muito pequeno de enxofre (não detectado por análise elementar) para as NECs HA 35% (5h00min) S-M e HA 45% (5h00min) S-M, com percentuais de 0,38% e 0,36%, respectivamente. Para as NECs obtidas pelos pré-tratamentos assistidos por micro-ondas, na Figura 40.b, não foi detectado percentual de enxofre na conductometria, visto pelo desaparecimento do ponto de inflexão.

Uma vez que percentual de enxofre não apresentou valores significativos nas amostras, e para que a modificação fosse realizada, convencionou-se variações de concentração de surfactantes comumente empregados na literatura, em 1, 3 e 5%, em massa, de acordo com o proposto em Lima, Souza e Rosa (2018) e Abitbol, Marway e Cranston (2014), estudando a melhor concentração de surfactante para promover uma estabilização ideal (ABITBOL; MARWAY; CRANSTON, 2014; DE LIMA; DE SOUZA; ROSA, 2018).

Portanto, com o intuito de compreender se houve a interação entre as NECs e o surfactante catiônico, primeiramente foram analisados os espectros de FTIR da Figura 41, para verificar as possíveis interações entre o surfactante e as NECs obtidas por hidrólise ácida e enzimática oriundas de pré-tratamentos não assistidos (S-M) e assistidos por micro-ondas (C-M).

Figura 41. Espectros de FTIR para amostras de NECs obtidas por **a.** e **b.** hidrólise ácida e **c.** e **d.** enzimática oriundas de fibras pré-tratadas sem (S-M) e com (C-M) micro-ondas, modificadas com surfactante catiônico CTAB.



Fonte: Elaborado pelo autor.

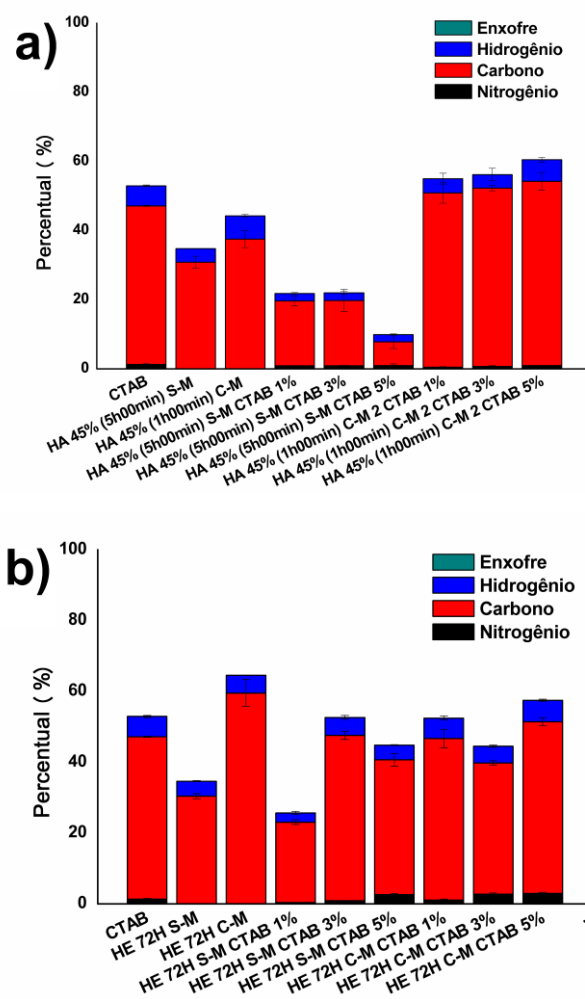
Para que haja uma modificação satisfatória, esperava-se que o agente de modificação e a nanopartícula interagissem, estabelecendo interações eletrostáticas ou químicas entre os constituintes. Observou-se, nas amostras, NECs modificadas e CTAB, na região entre 2870-2943 cm^{-1} (estiramento C-H das moléculas de CTAB) e na região de 2956 cm^{-1} (indicativo da estrutura ordenada da molécula do surfactante), ocorrendo um aumento na intensidade dos picos, conforme aumenta-se a concentração do surfactante, para todos os casos (VIANA; DA SILVA; PIMENTEL, 2012).

Outra informação importante observada nos espectros de FTIR foi a presença da banda em 3400 cm^{-1} , o qual refere-se ao alongamento dos grupos hidroxila da celulose, verificando a diminuição na intensidade desta banda, que pode ter ocorrido devido à interação do surfactante

com os grupos hidroxila da celulose. Nas concentrações de 1 e 3% de CTAB. Este efeito é mais expressivo, especialmente para as NECs oriundas de pré-tratamentos assistidos (C-M) micro-ondas.

Estes resultados podem ser verificados por meio da análise elementar (Figuras 42), onde foi observado o aparecimento do elemento nitrogênio, presente na molécula do surfactante CTAB. A região polar da molécula interage com a superfície da nanoestrutura, resultando no aumento gradual de carbono e hidrogênio, para as NECs pré-tratadas com micro-ondas. Isso indica que existe influência da região apolar da cadeia do surfactante na superfície da nanocelulose. Este efeito é mais pronunciado para as amostras obtidas por hidrólise ácida, conforme apresentado na Figura 40.a, referente aos valores enxofre, hidrogênio, carbono e hidrogênio obtidos pela análise elementar (ABITBOL; MARWAY; CRANSTON, 2014; ZAINUDDIN et al., 2017).

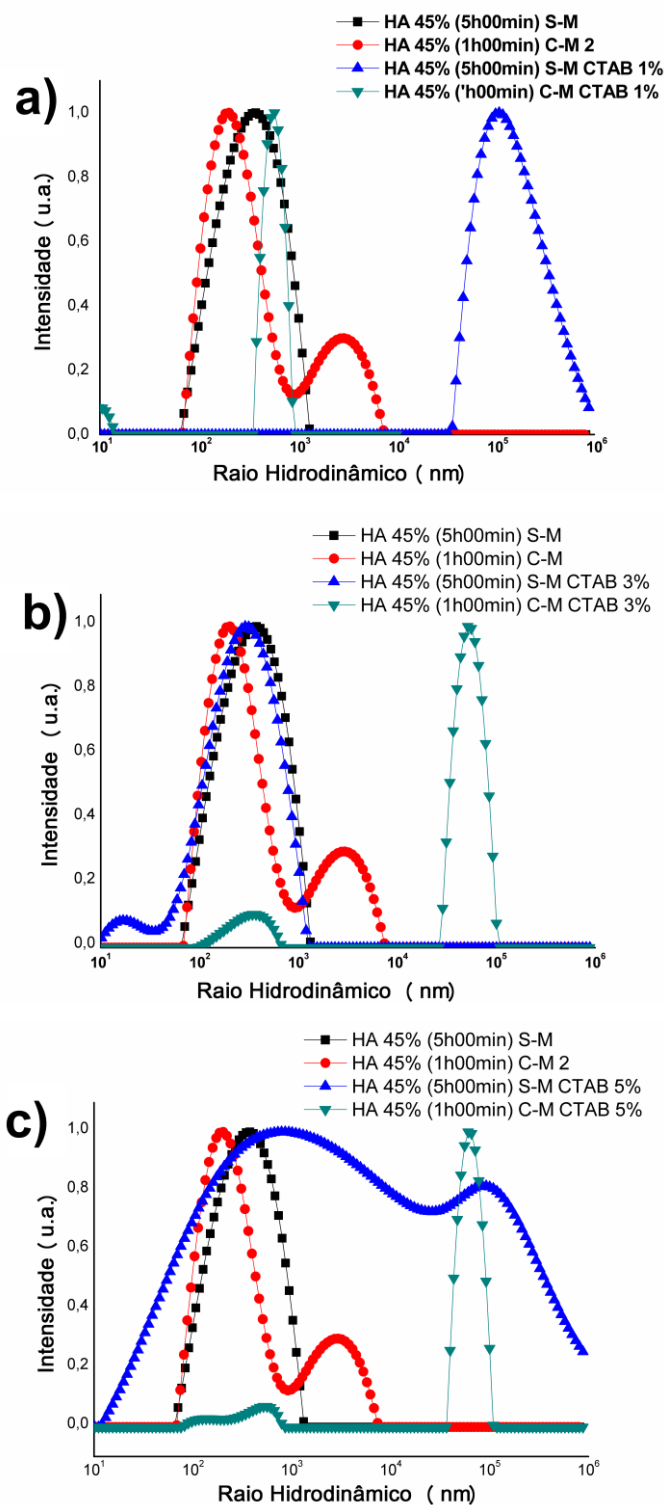
Figura 42. Análise elemental de nitrogênio, hidrogênio, carbono e enxofre para as NECs obtidas por **a.** hidrólise ácida e **b.** enzimática oriundas de fibras pré-tratadas sem (S-M) e com (C-M) micro-ondas, modificadas com surfactante catiônico CTAB.



Fonte: Elaborado pelo autor.

As análises de FTIR e análise elemental mostraram que o CTAB adsorveu na superfície da nanocelulose. No entanto, também é possível verificar a eficácia da modificação superficial pela medida do tamanho das partículas. Isto significa dizer que, se as partículas aumentaram de tamanho, houve adsorção do surfactante (SALAJKOVÁ; BERGLUND; ZHOU, 2012; ABITBOL; MARWAY; CRANSTON, 2014; DE LIMA; DE SOUZA; ROSA, 2018), como podemos observar na Figura 43 e Tabela 12.

Figura 43. Distribuição de tamanho de partículas para amostras de NECs obtidas por hidrólise ácida oriundas de pré-tratamento sem (S-M) e com (C-M) micro-ondas, modificadas por CTAB com **a.** 1%, **b.** 3% e **c.** 5%.



Fonte: Elaborado pelo autor.

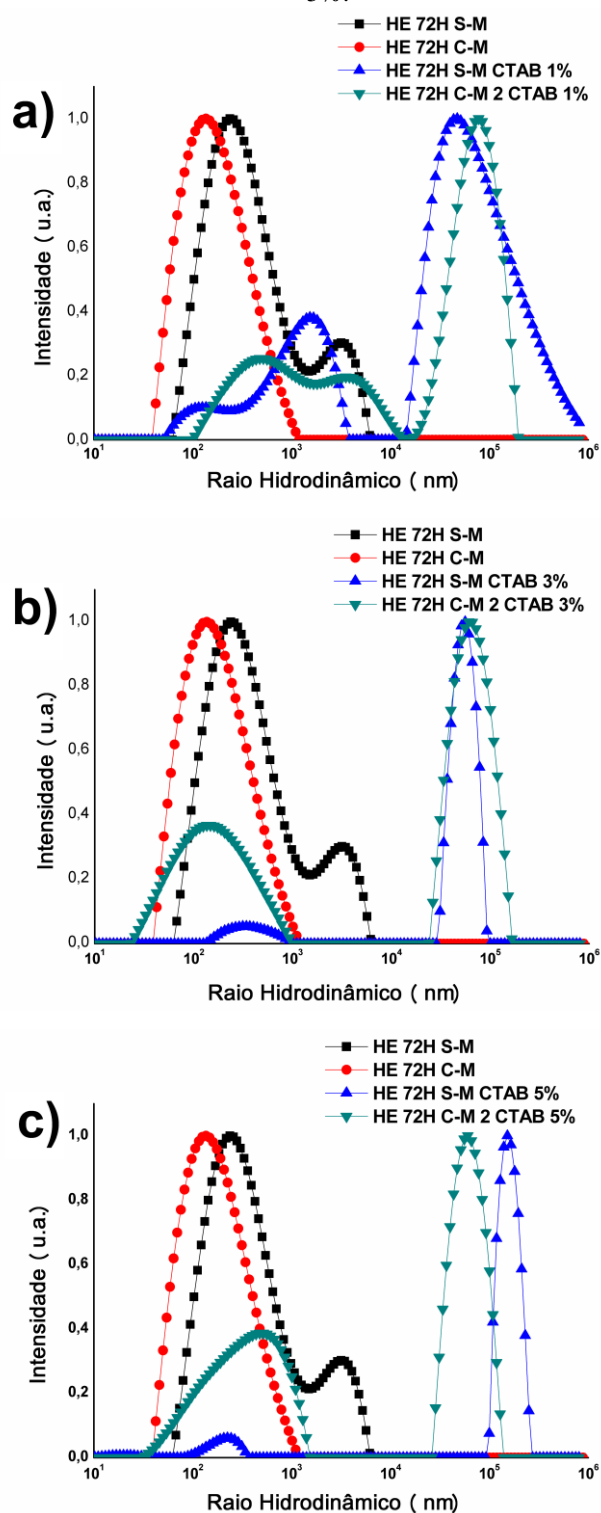
Tabela 12. Tamanho médio de partículas e rendimento para as NECs modificadas por surfactante CTAB, oriundas de hidrólise ácida nas amostras pré-tratadas sem e com micro-ondas.

Amostras	1° Pico (nm)	2° Pico (nm)
HA 45% (5h00min) S-M	125±6	-
HA 45% (1h00min) C-M 2	203±8	2944±27
HA 45% (5h00min) S-M CTAB 1%	-	108985±1220
HA 45% (1h00min) C-M CTAB 1%	10±2	583±20
HA 45% (5h00min) S-M CTAB 3%	16±4	289±38
HA 45% (1h00min) C-M CTAB 3%	341±30	51398±320
HA 45% (5h00min) S-M CTAB 5%	787±22	92181±102
HA 45% (1h00min) C-M CTAB 5%	518±21	60704±230

Para as amostras obtidas por hidrólise ácida, como é possível observar na Figura 43, a distribuição de tamanho de partículas tornou-se mais estreita, com tamanhos maiores para as NECs oriundas de pré-tratamentos com micro-ondas. O maior tamanho das partículas é um indicativo da modificação superficial, como comprovado na Tabela 12, sendo que o melhor resultado e que demonstra homogeneidade ocorre na modificação com 3% de CTAB, em função do recobrimento mais intenso e homogêneo da superfície das NECs. Além disso, nos resultados de FTIR das NECs modificadas, o maior decréscimo na intensidade da banda em 3400 cm^{-1} , referente às hidroxilas livres da celulose, foi observado para as amostras com 3% de CTAB.

No caso da hidrólise enzimática, o mesmo efeito para as NECs modificadas a partir da hidrólise ácida é visto na Figura 44 e Tabela 13.

Figura 44. Distribuição de tamanho de partículas para amostras de NECs obtidas por hidrólise enzimática oriundas de pré-tratamento sem (S-M) e com (C-M) micro-ondas, modificadas por CTAB com **a.** 1%, **b.** 3% e **c.** 5%.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 13. Tamanho médio de partículas e rendimento para as NECs modificadas por surfactante CTAB, oriundas de hidrólise enzimática nas amostras pré-tratadas sem e com micro-ondas.

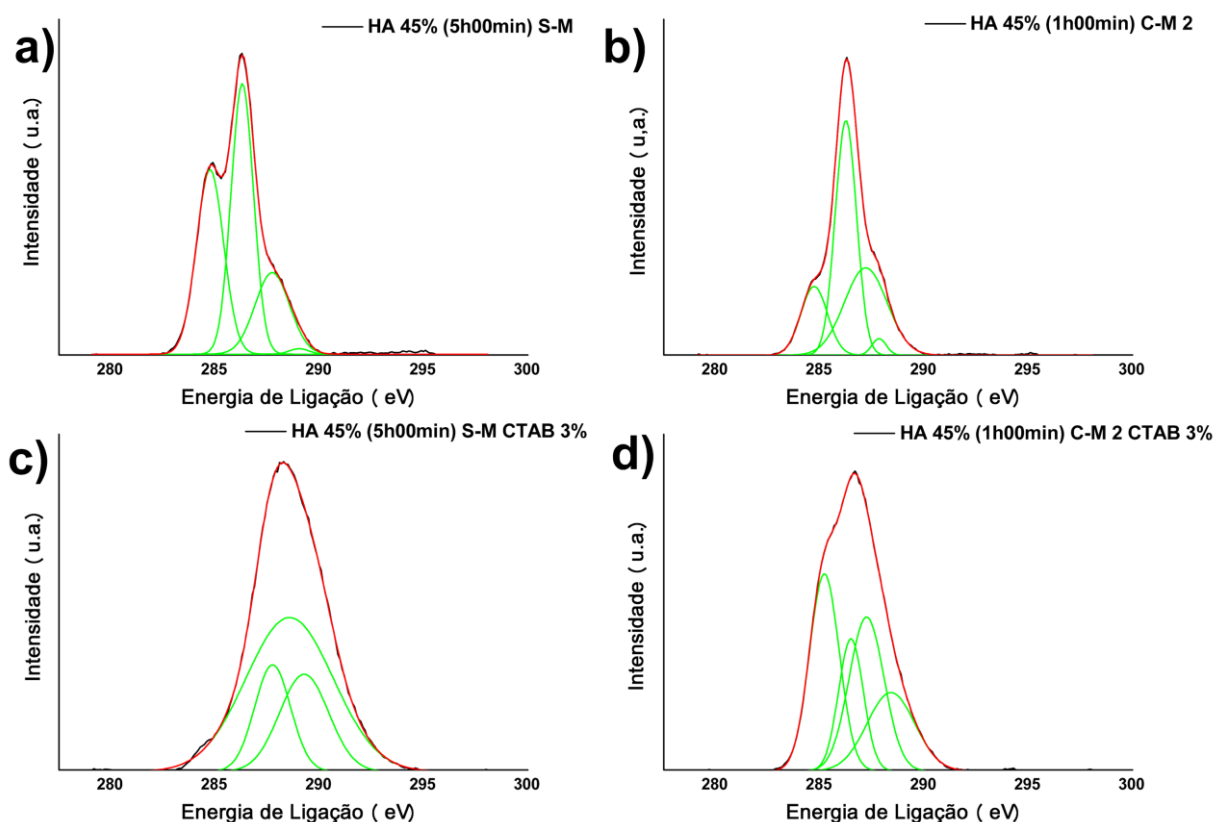
Amostras	1° Pico (nm)	2° Pico (nm)
HE 72H S-M	237±5	1862±10
HE 72H C-M	136±2	-
HE 72H S-M CTAB 1%	104±10	1581±25
HE 72H C-M CTAB 1%	460±12	3772±25
HE 72H S-M CTAB 3%	329±43	55698±123
HE 72H C-M CTAB 3%	145±35	64095±230
HE 72H S-M CTAB 5%	228±18	15713±145
HE 72H C-M CTAB 5%	501±37	58.899±301

Com aumento dos tamanhos médios em relação as amostras sem modificação, este fato resultou em valores maiores do que as NECs modificadas pela modificação superficial, ou seja, pela interação superficial entre as NECs e o surfactante CTAB. Além disso, a formação de nanofibrilas tanto para as NECs sem e com pré-tratamentos de micro-ondas, onde os valores médios menores e com distribuição de tamanho mais homogêneo ocorreu para HE 72H C-M CTAB 3%.

Além dos indicativos de modificação superficial apresentados pelos espectros de FTIR, análise elementar e tamanho de partículas, uma das medidas de superfície mais empregada é a análise de XPS (Espectrometria de fotoelétrons excitados por raios-X) (KABOORANI; RIEDL, 2015). Esta análise fornece os dados que são obtidos apenas dos 10 nm mais externos da amostra.

Na Figura 45, pode ser observado os gráficos de energia de ligação (eV), com suas respectivas deconvoluções, representadas pelas linhas verdes e na Tabela 14, os valores referentes a área sobre os picos deconvoluídos, destacando o C1 (ligação C-C e C-H), em ~285 eV; C2 (ligação C-O), em ~286,6 eV; C3 (ligação O-C-O ou C=O), em ~287,8 eV e C4 (ligação O-C=O), em ~289,2 eV (SIQUEIRA; BRAS; DUFRESNE, 2010). A Figura 47 e Tabela 4 destacam os resultados para as NECs oriundas de pré-tratamentos sem e com micro-ondas, isoladas por hidrólise ácida e modificadas com 3% de CTAB.

Figura 45. Espectros de XPS de alta resolução do carbono C1s das amostras de NECs oriundas de fibras pré-tratadas não assistidas (a e c) e assistidas por micro-ondas (b e d), obtidas por hidrólise ácida, e modificadas com 3% de CTAB.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 14. Valores de área sob os gráficos referente as ligações do carbono na estrutura (C1, C2, C3 e C4) para as NECs oriundas de fibras pré-tratadas não assistidas (a e c) e assistidas por micro-ondas (b e d), obtidas por hidrólise ácida, e modificadas com 3% de CTAB.

Amostras	C1 (~285 eV)	C2 (~286,6 eV)	C3 (~287,8 eV)	C4 (~289,2 eV)
HA 45% (5h00min) S-M	3,13E10	3,77E10	1,76 E10	6,64E10
HA 45% (1h00min) C-M 2	1,37E10	4,58E10	1,62E10	1,32E10
HA 45% (5h00min) S-M CTAB 3%	1,93E9	6,25E10	2,73E10	3,41E10
HA 45% (1h00min) C-M 2 CTAB 3%	6,82E10	9,61E10	3,80E10	4,36E10

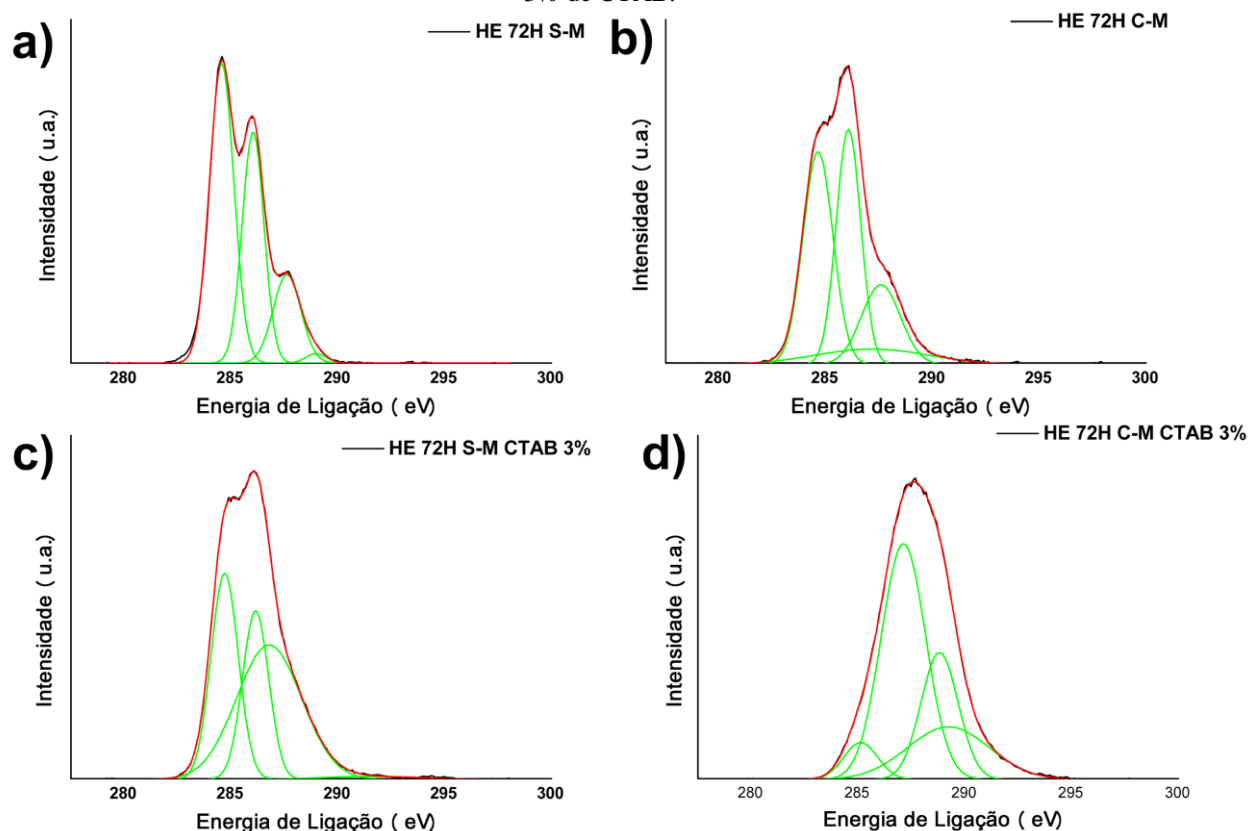
Os resultados apresentados na Figura 45 e Tabela 14, referente a intensidade (área) das ligações de carbono, como C1 (ligação C-C e C-H), C2 (ligação C-O), C3 (ligação O-C-O ou C=O), e C4 (ligação O-C=O), em ~289,2 eV mostraram, primeiramente, que para todas as

amostras houve o aparecimento de todas as ligações de carbono (C1, C2, C3 e C4). Além disso, para a NEC HA 45% (5h00min) S-M, houve o aparecimento de C1, sendo um indicativo de estruturas com elevado grau de pureza (SIQUEIRA; BRAS; DUFRESNE, 2010; DAI; FAN, 2013b). Para a NEC HA 45% (1h00min) C-M 2 CTAB 3%, o aumento de C1 deve-se a elevada pureza e também à traços de nitrogênio no componente C1.

Outro resultado observado na Tabela 14 foi o aumento do carbono C2 e redução do carbono C3, especialmente para as amostras modificadas. Isso é um indicativo que os carbonos C3 converteram-se em C2, propiciando assim mais facilmente a adsorção do surfactante na superfície das NECs (FERREIRA et al., 2018). Este efeito ocorreu com maior intensidade para a NEC HA 45% (1h00min) C-M 2 CTAB 3%, na qual a elevada disponibilidade de hidroxilas livres oriundas do processo de pré-tratamento assistido por micro-ondas somado ao processo de isolamento propiciou uma melhor modificação das NECs.

Além dos resultados de XPS obtidos para as NECs isoladas por hidrólise ácida e modificadas com 3% de CTAB. A Figura 46 e Tabela 15 apresentam os resultados de XPS e a área dos gráficos referentes a C1, C2, C3 e C4, respectivamente, para as NECs isoladas por hidrólise enzimática e modificadas com 3% de CTAB.

Figura 46. Espectros de XPS de alta resolução do carbono C1s das amostras de NECs oriundas de fibras pré-tratadas não assistidas (a e c) e assistidas por micro-ondas (b e d), obtidas por hidrólise ácida, e modificadas com 3% de CTAB.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 15. Valores de Área dos gráficos referente as ligações do carbono na estrutura (C1, C2, C3 e C4) para as NECs oriundas de fibras pré-tratadas não assistidas (a e c) e assistidas por micro-ondas (b e d), obtidas por hidrólise ácida, e modificadas com 3% de CTAB.

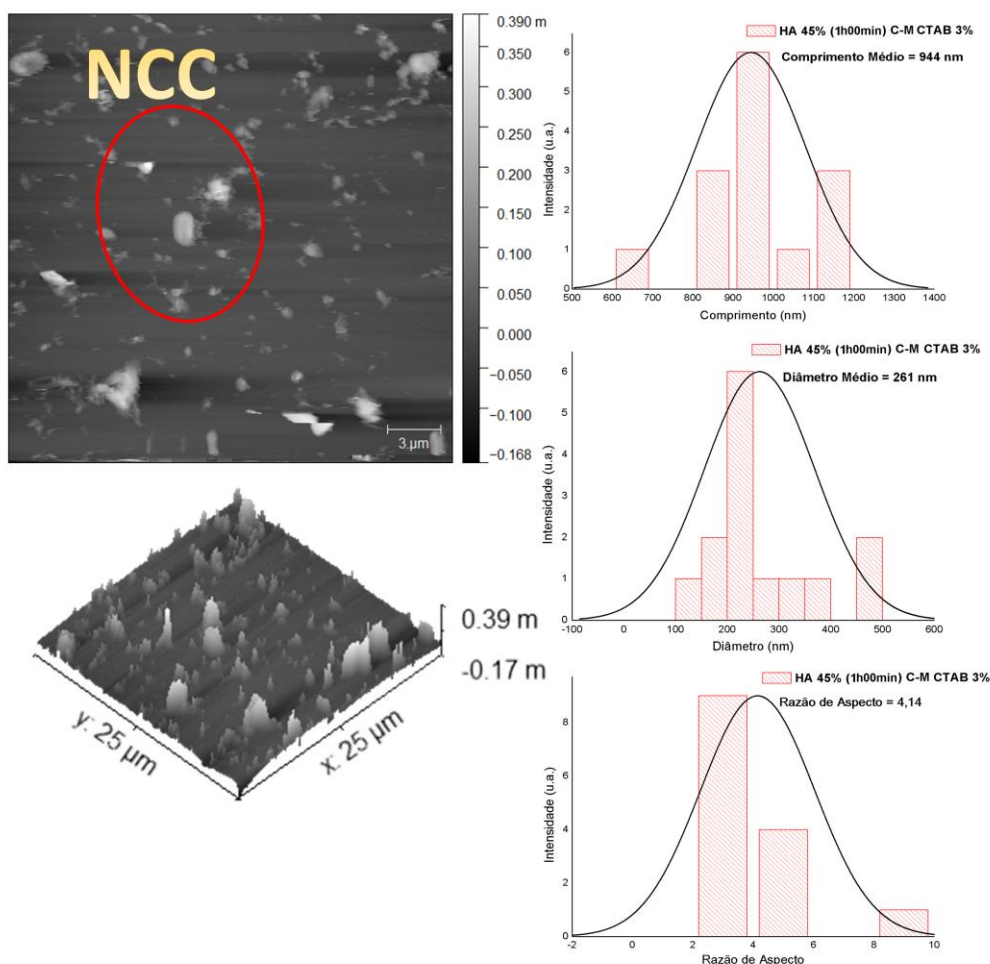
Amostras	C1 (~285 eV)	C2 (~286,6 eV)	C3 (~287,8 eV)	C4 (~289,2 eV)
HE 72H S-M	3,00E10	2,71E10	1,45E10	8,21E8
HE 72H C-M	8,11E10	5,56E10	2,71E10	2,12E8
HE 72H S-M CTAB 3%	5,28E10	4,14E10	8,21E10	2,81E10
HE 72H C-M CTAB 3%	3,91E10	3,42E10	1,14E10	9,08E8

A partir dos resultados apresentados na Figura 46, pode-se observar a presença das ligações de carbono (C1, C2, C3 e C4). Além disso, foi verificado pela Tabela 15, o aumento da quantidade (aumento da área sobre o pico deconvoluido) de carbono C2 e diminuição da quantidade de C3. Este fato ocorreu com maior intensidade para a NEC HE 72H C-M CTAB

3%. Esse fato pode ser um indicativo da adsorção do surfactante na superfície das NECs (YANG; VAN DE VEN, 2016), assim corroborando com os resultados apresentados por DLS, FTIR e análise elementar.

Portanto, a NEC que possuiu melhor adsorção, indicados pelos resultados de FTIR, DLS, análise elementar e XPS foi a NEC isolada por hidrólise ácida e oriunda de fibras pré-tratadas assistidas por micro-ondas (HA 45% (1h00min) C-M CTAB 3%). Além dos resultados apresentados pela distribuição de tamanho do DLS, a Figura 47 apresenta a imagem de AFM para a amostra de NEC isolada por hidrólise ácida e oriunda de fibras pré-tratadas assistidas por micro-ondas (HA 45% (1h00min) C-M CTAB 3%).

Figura 47. Imagens de AFM das NECs obtidas por hidrólise ácida, oriundas de fibras pré-tratadas com micro-ondas e modificada com surfactante CTAB 3%, referente ao comprimento, largura e razão de aspecto.



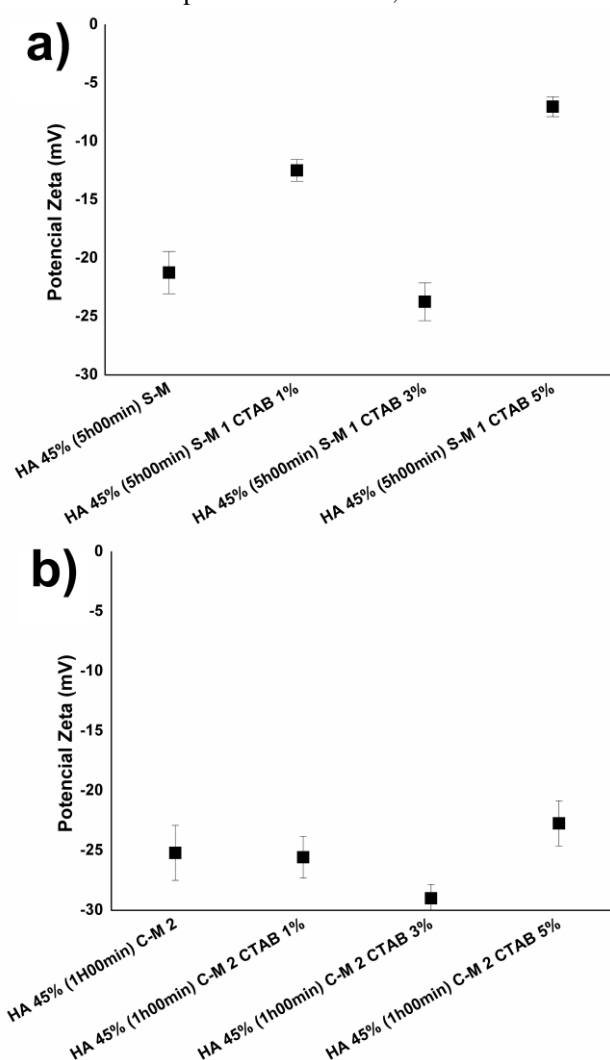
Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 47, as imagens de AFM para NEC HA 45% (1h00min) C-M CTAB 3% mostraram partículas com menos agregados, diferentemente da NEC HA 45% (1h00min) C-M 2. Esta separação das nanopartículas é devido a modificação superficial das NECs, na qual por impedimento estérico entre as partes apolares do surfactante, promoveu desagregação das partículas, sendo um indicativo da possibilidade de boa dispersão das nanoestruturas em matriz polimérica, nos sistemas nanocompósitos (DE LIMA; DE SOUZA; ROSA, 2018).

Para que uma partícula seja bem estabilizada em uma solução coloidal, especialmente no caso de nanoestruturas de celulose, a compreensão das cargas dispersas na solução, ou seja, a camada dupla elétrica, modulada pela carga superficial é uma das informações importantes a ser mensurada. Por sua vez, as medidas de potencial Zeta (ζ) mensuram as cargas superficiais presentes nas partículas de uma solução aquosa (PRATHAPAN et al., 2016). A partir da adição de íons na solução, ou seja, modificando as partículas, as cargas podem ser alteradas, assim modificando a estabilidade coloidal da solução, sendo o emprego de surfactantes um exemplo de agente de modificação (TARDY et al., 2017; NGWABEBHOH; ERDEM; YILDIZ, 2018).

A celulose possui uma grande quantidade grupos hidroxila (-OH) e, caso seja isolada pela metodologia ácida, pode apresentar grupos sulfato (-SO₃), o que pode ser uma das soluções para criar interações entre matriz polimérica apolar e nanopartícula polar, por exemplo, em um sistema nanocompósito (AL-DULAIMI; WANROSLI, 2017; NIU et al., 2017; TARDY et al., 2017; DE LIMA; DE SOUZA; ROSA, 2018; NGWABEBHOH; ERDEM; YILDIZ, 2018). Logo, para avaliar as cargas superficiais oriundas da modificação superficial com o surfactante catiônico CTAB, medidas de potencial Zeta (ζ) foram realizadas em amostras de NECs isoladas por hidrólise ácida e enzimática, oriundas de pré-tratamentos não assistidos (S-M) e assistidos (C-M) por micro-ondas. Na Figura 48, pode-se observar as medidas de potenciais Zeta (ζ) para amostras isoladas por hidrólise ácida.

Figura 48. Potenciais Zeta (ζ) para amostras de NECs obtidas por hidrólise ácida, oriundas de pré-tratamento **a.** sem (S-M) micro-ondas, modificadas por CTAB com 1%, 3% e 5% e **b.** com (C-M) micro-ondas, modificadas por CTAB com 1%, 3% e 5%.



Fonte: Elaborado pelo autor.

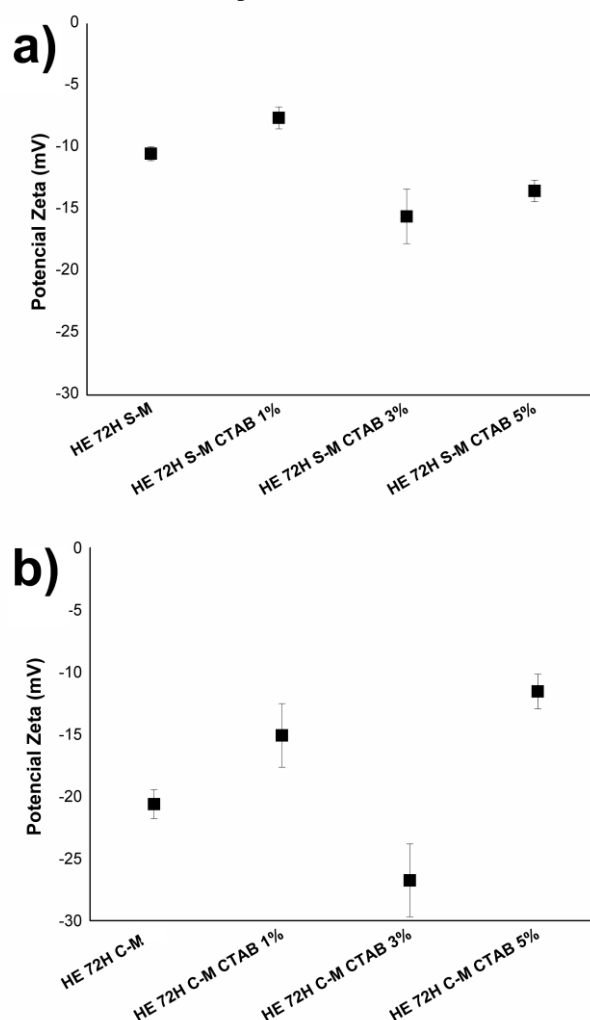
Para que uma solução coloidal seja estável, potencial Zeta (ζ) precisa ter valor maior do que 30 mV (em módulo), ou seja, as partículas estão distantes umas das outras, sem risco de aglomeração; caso seja menor que 30 mV (em módulo), ou seja, mais próximo de 0, as partículas estão a menor distância umas das outras, propiciando aglomeração e desestabilizando a solução coloidal (JACKSON et al., 2011; NIU et al., 2017; MARIANO et al., 2018).

Na Figura 48, pode-se perceber a diminuição nos valores de potencial Zeta (ζ), para a amostra sem modificação, com 1% de CTAB e 5% de CTAB, sendo que os valores de potencial

Zeta (ζ) para 3% de CTAB apresentaram os melhores resultados, especialmente para as NECs obtidas de pré-tratamentos assistidos (C-M) por micro-ondas, corroborando os resultados de FTIR, a análise elementar e distribuição de tamanho de partículas por DLS. Como visto nos resultados de FTIR para as modificações, na hidrólise ácida, as amostras apresentaram maior intensidade de hidroxilas livres, pela banda em 3400 cm^{-1} , assim tendo maior acessibilidade e interação com a parte polar do surfactante.

Os resultados de potencial Zeta (ζ) para as NECs obtidas por hidrólise enzimática são apresentados na Figura 49.

Figura 49. Potenciais Zeta (ζ) para amostras de NECs obtidas por hidrólise enzimática oriundas de pré-tratamento **a.** sem (S-M) micro-ondas, modificadas por CTAB com 1%, 3% e 5% e **b.** com (C-M) micro-ondas, modificadas por CTAB com 1%, 3% e 5%.

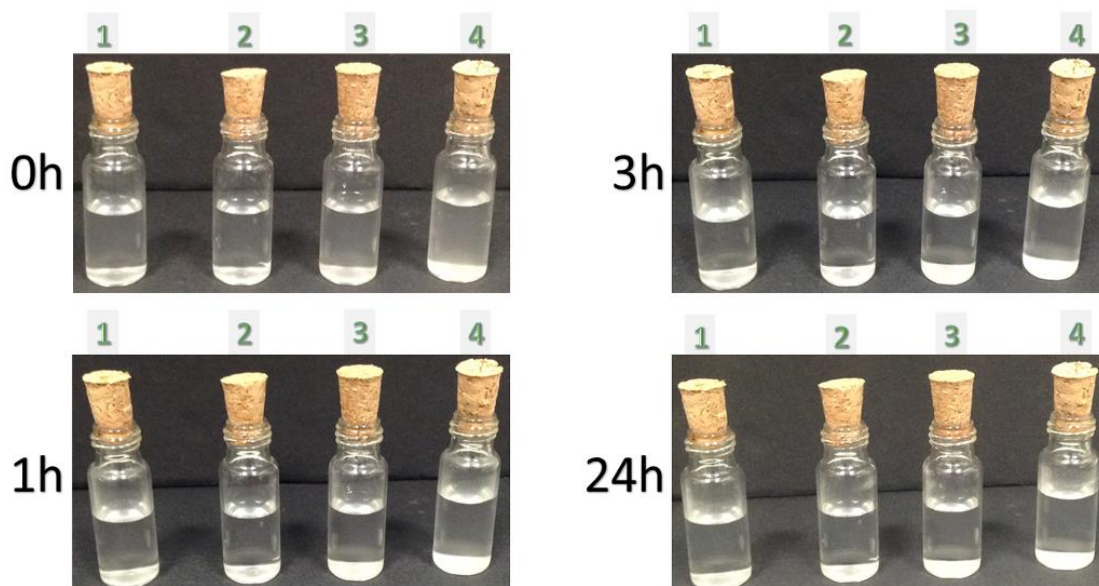


Fonte: Elaborado pelo autor.

Para as NECs de hidrólise enzimática, na Figura 49.a, os valores de potencial Zeta (ζ) foram mais próximos de 0, porém assim como no isolamento ácido, houve valores que se aproximaram de 30 mV (em módulo), para as NECs modificadas com 3% de CTAB, demonstrando maior estabilidade coloidal. Sendo assim, a partir destes resultados, percebe-se uma tendência para a modificação ser eficiente para as amostras isoladas por hidrólise ácida, mostrando maior acessibilidade do surfactante à superfície, pela diminuição gradual e mais intensa para a banda de alongamento das hidroxilas. Além disso, apresenta maior percentual de carbono, hidrogênio e nitrogênio mostrados na análise elementar, com distribuição de tamanhos de partículas mais estreita e com tamanhos médios maiores, comprovando a adsorção do surfactante na superfície, além de valores de potencial Zeta maiores, comprovando uma melhor estabilidade coloidal do que para as NECs isoladas por hidrólise enzimática.

Os valores de potencial Zeta (ζ) podem ser corroborados com imagens das NECs isoladas por hidrólise enzimática e ácida, oriundas de pré-tratamentos não-assistidos (S-M) e assistidos (C-M) por micro-ondas, dispersas em solução em tempos de 0h, 1h, 3h e depois de 24h, apresentados na Figura 50.

Figura 50. Imagens das soluções, em tempos de 0h, 1h, 3h e depois de 24h para amostras de NECs obtidas por hidrólise enzimática e ácida oriundas de pré-tratamento sem (S-M) micro-ondas (1 e 3) e com (C-M) micro-ondas (2 e 4), respectivamente e modificadas com 3% de CTAB, respectivamente.

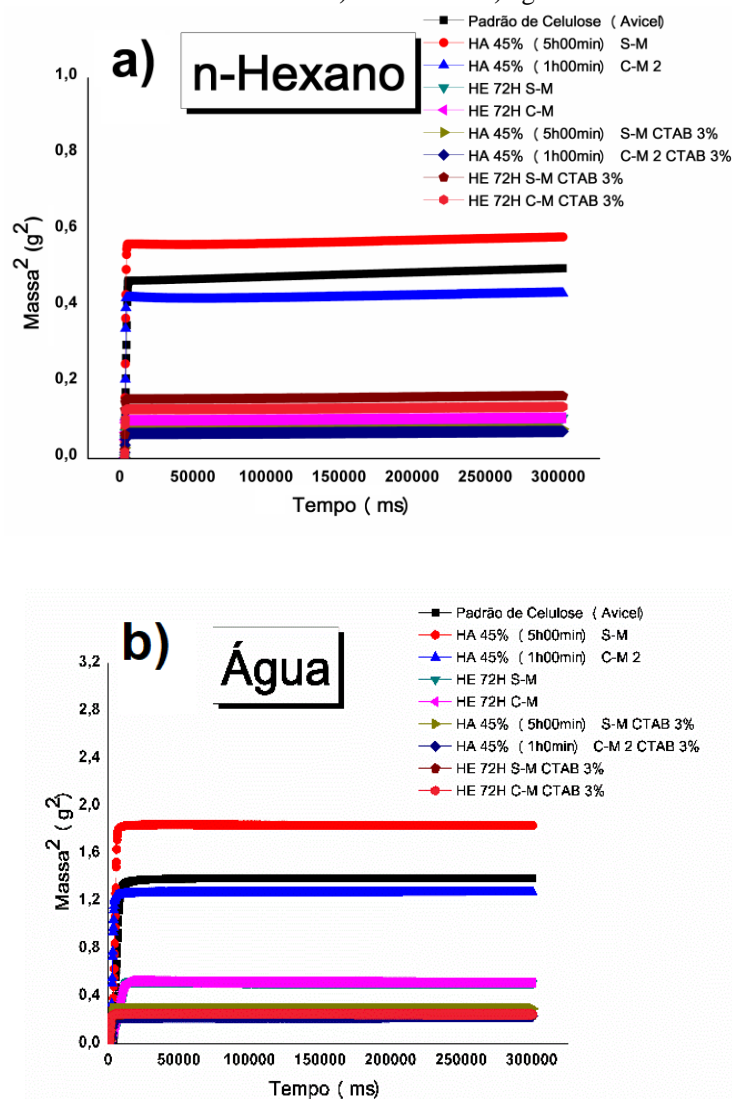


Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir das imagens apresentadas na Figura 50, com tempo de 0h, as soluções das NECs apresentaram boa dispersão em meio aquoso, não havendo indicativos de aglomeração e precipitação das partículas. Após 1 e 3h, as NECs HE 72H S-M, HE 72H C-M e HA 45% (5h00min) S-M, indicadas pela numeração 1, 2 e 3, destacados na Figura 50 apresentaram aglomeração e precipitação das nanopartículas dispersas, com exceção da NEC HA 45% (1h00min) C-M 2, indicado pela numeração 4, na Figura 52. Por fim, depois de 24h, a NEC HA 45% (1h00min) C-M 2 manteve estabilidade coloidal, sem apresentar aglomeração ou precipitação das nanopartículas. Portanto, a NEC HA 45% (1h00min) C-M 2 foi a amostra que apresentou elevada estabilidade coloidal após 24h.

Afim de comprovar a eficiência da modificação e sua possível aplicação em nanocompósitos poliméricos, as medidas de ângulo de contato foram realizadas utilizando metodologia segundo Washburn (MARTINS; DE TOLEDO; PETRI, 2017). O teste de Washburn utiliza o efeito de capilaridade, aferindo o ganho de massa quadrática em função do tempo (THAKKER et al., 2013), como expressados na Figura 51, primeiramente utilizando um líquido padrão de densidade, viscosidade e tensão superficial inferiores que a água, com ângulo de contato 0, como o n-hexano, com posteriores medidas com água.

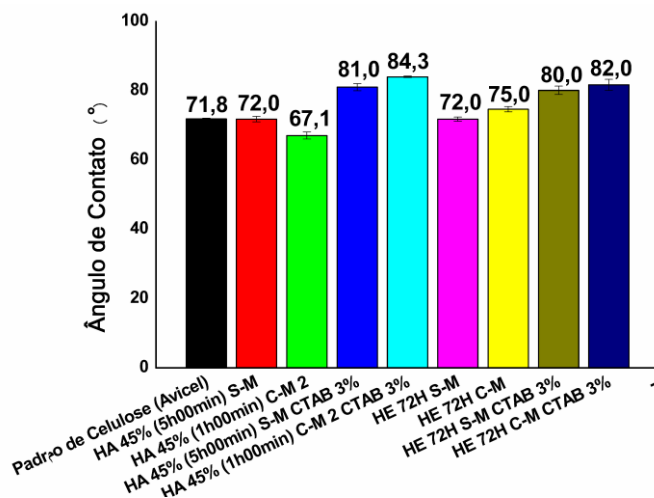
Figura 51. Massa Quadrática em função do tempo para as NECs sem e com modificação (CTAB 3%) para medidas em **a)** n-hexano e **b)** água.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Como a nanocelulose possui grupos hidroxila em sua estrutura, estes terão maior interação com água do que no n-hexano, assim obtendo valores maiores para água do que para o n-hexano, onde quanto menos massa é absorvida maior será a hidrofobicidade do sistema (MARTINS; DE TOLEDO; PETRI, 2017). Logo, os ângulos de contato da Figura 52 expressam os valores de ângulo de contato a partir dos resultados da Figura 51.

Figura 52. Ângulo de contato para NECs obtidas por hidrólise ácida e enzimática sem e com modificação com CTAB 3%.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os valores de ângulo de contato foram maiores para as NECs obtidas por hidrólise ácida, onde possuíram bandas de hidroxila menos intensos, assim aumentando a hidrofobicidade das fibras comparados aos valores de ângulo de contato das NECs obtidas por hidrólise enzimática. Além disso, as NECs oriundas de pré-tratamentos com micro-ondas (C-M) apresentaram ângulos menores, porém com a modificação das NECs, o ângulo de contato aumentou para estas amostras, com maior intensidade para as NECs obtidas por método ácido.

O aumento do ângulo de contato para as NECs oriundas de hidrólise ácida e fibra pré-tratada com micro-ondas possivelmente é atribuído a um elevado grau de modificação superficial. Este efeito é ocasionado pelo aumento da presença de hidroxilas livres oriundos do isolamento ácido, que aumenta a capacidade de adsorção do surfactante na superfície das NECs. O aumento dos valores de ângulo de contato é um indicativo de hidrofobicidade. Portanto, este fato gera uma possível aplicação na síntese e melhoria de dispersão das partículas em matrizes de nanocompósitos poliméricos, ou no desenvolvimento de superfícies superhidrofóbicas (SWERIN et al., 2017).

Outra relevante observação para uma modificação superficial é o auxílio que os pré-tratamentos assistidos (C-M) por micro-ondas promovem pela exposição das microfibrilas para torná-las nanocristais (NCCs), com maior razão de aspecto, no caso das NECs isoladas por hidrólise enzimática e nanocristais (NCCs), com menor razão de aspecto, no caso das NECs

isoladas por hidrólise ácida. Logo, a elevada exposição e dimensões mais regulares promovidas pelo nanocristal, propicia maior densidade de grupos hidroxilas dispostos a interagir com as moléculas de surfactante, assim adsorvendo com maior facilidade na superfície, estabilizando eletrostaticamente o sistema coloidal.

Como a hidrólise ácida produziu NCCs, com menor razão de aspecto, o fato da dissolução da fase amorfa tornou a superfície mais cristalina e com densidade de hidroxilas mais elevada, portanto, propiciando maior interação com o surfactante.

A partir destes resultados finais pode-se verificar que os pré-tratamentos com micro-ondas promoveram a obtenção de nanoestruturas com dimensões e características diferentes, a depender do tipo de isolamento empregado. No caso das NECs isoladas por hidrólise enzimática, obteve-se nanocristais de celulose (NCCs) com elevada razão de aspecto, em comparação aos nanocristais (NECs) obtidos por hidrólise ácida. Estas características também impactaram na modificação superficial, na qual com 3%, em massa de CTAB, houve uma modificação superficial satisfatória, possivelmente sem alcançar a concentração micelar crítica, conferindo a solução coloidal de NECs maior estabilidade.

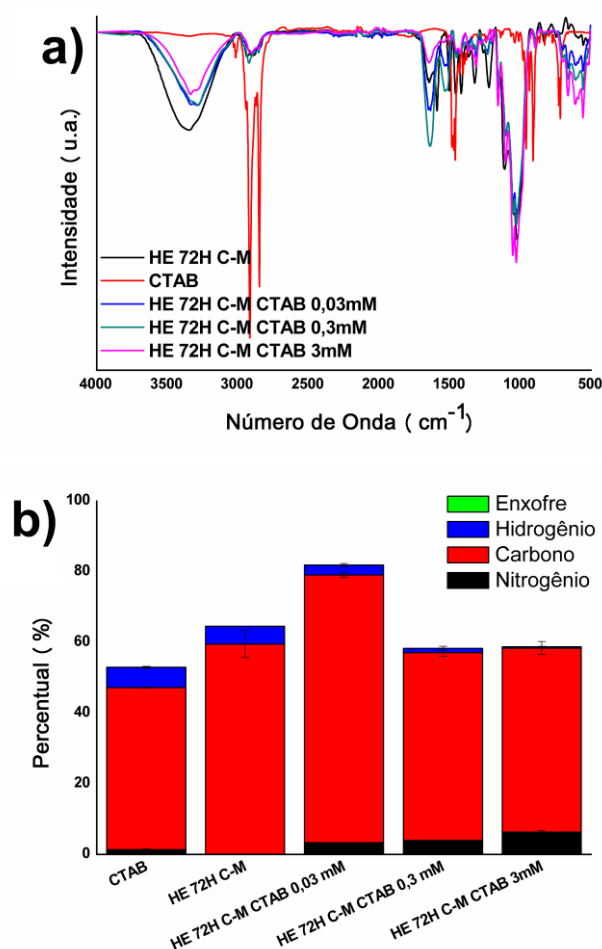
5.4. Isolamento Enzimático de Nanoestruturas de celulose na presença de surfactante catiônico

A modificação da nanocelulose para produção de superfícies hidrofóbicas geralmente é feita em duas etapas (DAUD; LEE, 2017). Inicialmente a superfície a qual se deseja modificar é reduzida à escala nanométrica e após é feito o tratamento superficial com o surfactante (SWERIN et al., 2017).

Além disso, aditivos como surfactantes, proteínas, polímeros podem aumentar a eficiência da sacarificação enzimática, melhorando a eficiência enzimática e rendimento (KARIM et al., 2016; GUO; CHANG; LEE, 2018) Segundo Lin et al (2017), no entanto, a adição de surfactantes durante o processo de isolamento enzimático reduziu custos e aumentou a eficiência de produção, isso porque as moléculas do tensoativo aderem às partículas em suspensão e assim homogeneiza o transporte enzimático (LIN et al., 2017a).

Outros autores, como Cai e colaboradores (2017) mencionam que a adição de surfactante durante a hidrólise enzimática aumenta a digestibilidade enzimática pela mudança das cargas superficiais do surfactante, promovendo adsorção seletiva à superfície da celulose, melhorando rendimento e promovendo hidrofobicidade a superfície (CAI et al., 2016). Portanto, durante a hidrólise enzimática foi empregada a adição do surfactante catiônico CTAB, em concentrações de 0,03 mM, 0,3 mM e 3 mM, durante isolamento enzimático em 72 h, a partir das fibras pré-tratadas assistidas (C-M) por micro-ondas. A Figura 53 apresenta os espectros de FTIR e distribuição de tamanho de partículas obtidos por DLS, respectivamente.

Figura 53. a) Espectros de FTIR e b) análise elementar do percentual de carbono, nitrogênio, hidrogênio e enxofre para NECs obtidas por hidrólise enzimática na presença de surfactante CTAB, sem concentrações de 0,03, 0,3 e 3mM.



Fonte: Elaborado pelo autor.

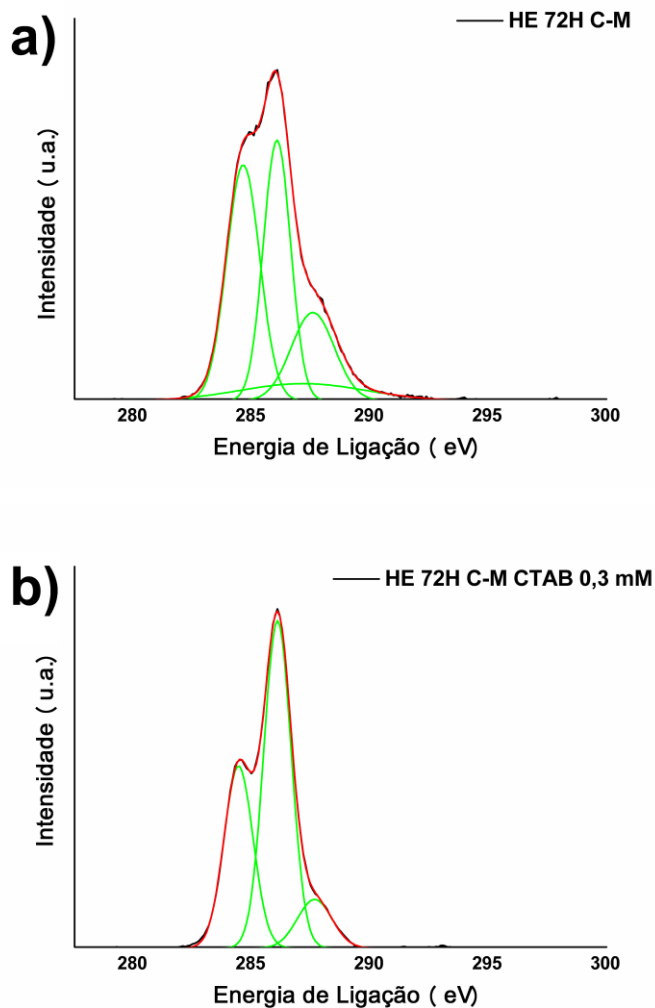
Os resultados expressos na Figura 53.a mostraram uma diminuição na banda em 3400 cm^{-1} , referente ao alongamento das hidroxilas da celulose para as amostras isoladas por método enzimático com adição de surfactante, comparados a NEC HE 72H C-M (sem modificação). A diminuição da banda de hidroxilas da celulose possivelmente refere-se a menor disposição destas para ligações químicas, ou seja, os sítios ativos destas ligações são ocupadas pelas estruturas do surfactante, sendo um indicativo de interação do surfactante e a nanocelulose (RUIZ-PALOMERO; SORIANO; VALCÁRCEL, 2016; DE LIMA; DE SOUZA; ROSA, 2018).

Além disso, também foi verificado um pequeno aumento na intensidade dos picos na região entre $2870\text{-}2943\text{ cm}^{-1}$ (estiramento C-H das moléculas de CTAB) e na região de 2956 cm^{-1} (indicativo da estrutura ordenada da molécula do surfactante), conforme aumentou a concentração do surfactante (0,03, 0,3 e 3 mM), para todos os casos (VIANA; DA SILVA; PIMENTEL, 2012). E por fim, também foi verificado o aumento da intensidade dos picos e bandas característicos da celulose, como descritos na Tabela 3, assim indicando aumento da celulose.

Essa possível interação pode ser corroborada com os resultados de análise elementar apresentados na Figura 53.b, na qual podemos verificar um aumento crescente do percentual de nitrogênio conforme houve o aumento do percentual de surfactante adicionado no processo hidrolítico. Além disso, foi verificado uma diminuição gradual do percentual de carbono e hidrogênio, ou seja, houve uma possível interação do surfactante com a NEC, assim apresentando indícios de uma possível adsorção superficial do CTAB na superfície da NEC isolada (CHEN et al., 2018a).

Além dos resultados expressos pela análise elementar, outro resultado que pode indicar a adsorção do surfactante nas NECs pode ser obtido pelo XPS. A Figura 54 e Tabela 16 apresentam os dados relacionados a ligação de carbono C1s, oriundos dos gráficos de XPS.

Figura 54. Espectros de XPS de alta resolução do carbono C1s das amostras de NECs oriundas de fibras pré-tratadas assistidas por micro-ondas, obtidas por hidrólise enzimática **a)** sem e **b)** com adição de 0,3mM de CTAB durante o isolamento.



Fonte: Elaborado pelo autor.

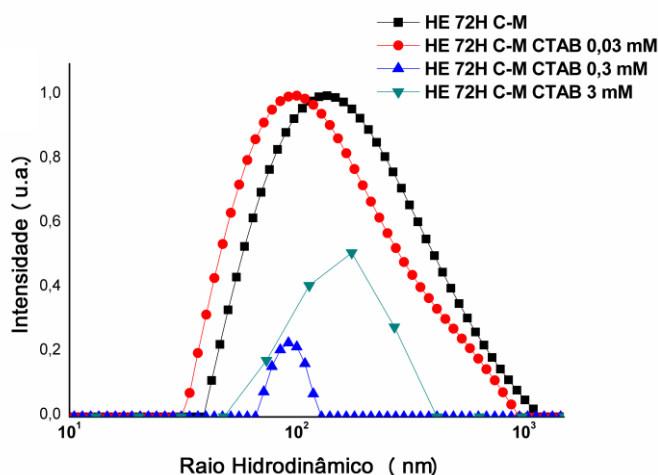
Tabela 16. Valores de Área dos gráficos referente as ligações do carbono na estrutura (C1, C2, C3 e C4) para as NECs oriundas de fibras pré-tratadas assistidas por micro-ondas, obtidas por hidrólise enzimática sem e com adição de 0,3mM de CTAB durante o isolamento.

Amostras	C1 (~285 eV)	C2 (~286,6 eV)	C3 (~287,8 eV)	C4 (~289,2 eV)
HE 72H C-M	8,11E10	5,56E10	2,71E10	2,12E8
HE 72H C-M CTAB 3%	5,88E10	9,95E10	3,00E10	1,86E10

Os resultados expressos na Figura 54 e Tabela 16 mostraram o aumento da quantidade de carbono C2 e diminuição do carbono C3, demonstrando uma possível adsorção do surfactante para a concentração de 0,3 mM, diferentemente para a NEC sem adição de surfactante (NEC HE 72H C-M). Assim, corroborando com os resultados de FTIR e análise elementar, o XPS apresentou indícios de uma boa interação do surfactante com NEC (YANG; VAN DE VEN, 2016).

Para compreender a influência do surfactante no processo enzimático, a Figura 55 mostra os tamanhos médios de partículas a partir de uma distribuição de tamanho de partículas obtidos por DLS para a amostra HE 72H C-M e as amostras isoladas com adição do surfactante em 0,03, 0,3 e 3 mM de CTAB. Além disso, a Tabela 17 destaca os valores do tamanho médio de partículas, apresentado nas curvas de distribuição de tamanho da Figura 55.

Figura 55. Distribuição de tamanho de partículas para amostras de NECs obtidas por hidrólise enzimática oriundas de pré-tratamento sem (S-M) e com (C-M) micro-ondas com adição de 0,03, 0,3 e 3mM de CTAB durante a hidrólise.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 17. Tamanho médio de partículas e rendimento para as NECs oriundas de hidrólise enzimática nas amostras pré-tratadas sem e com micro-ondas com adição de 0,03, 0,3 e 3mM de CTAB durante a hidrólise.

Amostras	1° Pico (nm)	Rendimento (%)
HE 72H C-M	136±2	18±0,0
HE 72H C-M CTAB 0,03mM	100±12	15±0,3
HE 72H C-M CTAB 0,3mM	92±12	20±0,4
HE 72H C-M CTAB 3mM	176±32	17±07

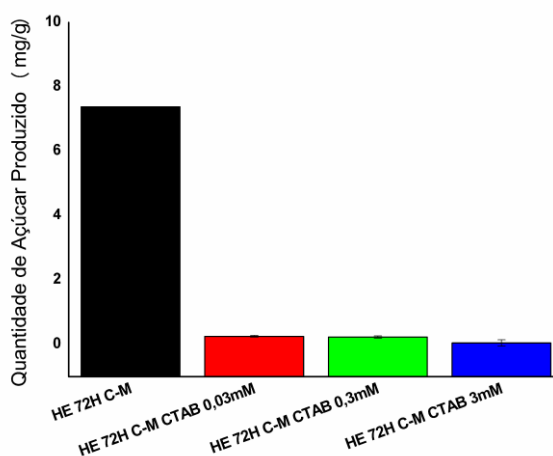
Os resultados apresentados na Figura 55 mostram a tendência de diminuição do tamanho médio de partículas. Para a amostra HE 72H C-M (sem modificação), o valor de tamanho médio de partículas foi de 136 ± 2 nm. Com a adição do surfactante CTAB durante o isolamento, as NECs isoladas por hidrólise enzimática apresentaram diminuição significativa no tamanho médio de partículas, conforme utilizou-se menores concentrações de CTAB. Para as NECs com adição de 3 mM, 0,3mM e 0,03 mM, o tamanho médio foi de 176 ± 32 , 92 ± 12 e 100 ± 12 nm. Esse fato pode ser atribuído a ação seletiva da enzima conforme o surfactante adsorve a superfície da nanocelulose, pelas interações eletrostáticas oriundas das hidroxilas livres (LIN et al., 2017a).

Outro fato acerca da concentração, citado por Cai e colaboradores (2016) mostra que somente em menores concentrações, ou seja, não apresentando excesso de surfactante propiciou um processo hidrolítico mais eficiente pela ação das enzimas. Isso possivelmente ocorreu pela carga da celulose, de negativa para positivamente carregada, resultando em um retardo do processo hidrolítico e diminuição da eficiência da enzima (CAI et al., 2016).

Na Tabela 17, também foi apresentado os valores de rendimento, na qual para a NEC HE 72H C-M CTAB 0,3mM, o valor do percentual de rendimento foi de $20\pm 0,4\%$. Comparada com a NEC isolada sem adição de surfactante que apresentou percentual de $18\pm 0,0\%$, a adição de surfactante durante o isolamento enzimático aumentou o rendimento, e consequentemente a eficiência da hidrólise para concentração de 0,3 mM de CTAB.

Como mencionado anteriormente, na seção 5.2, um dos fatores que demonstra a eficiência do isolamento de NECs por hidrólise enzimática é a quantidade de açúcares gerada durante o processo hidrolítico. Este fator impacta diretamente na obtenção de NECs e no seu rendimento (LI et al., 2012; CONESA et al., 2016). A quantidade de açúcares produzida durante o isolamento enzimática das NECs é apresentada na Figura 56, destacando as NECs com adição de surfactante durante o isolamento enzimática, em concentrações de 0,03, 0,3 e 3 mM e a NEC 72H C-M, oriundos das fibras pré-tratadas com micro-ondas.

Figura 56. Quantificação de açúcares gerados durante a hidrólise enzimática para as amostras pré-tratadas com (C-M) e com adição de surfactante CTAB durante o processo hidrolítico, em concentrações de 0,03, 0,3 e 3mM.

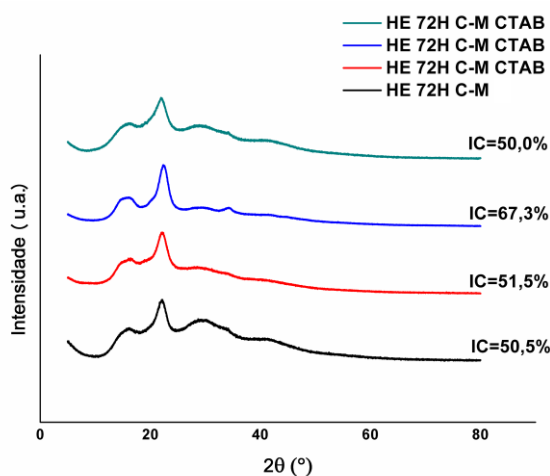


Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados apresentados na Figura 56 mostraram que houve uma diminuição na quantidade de açúcares produzidos, comparado a NEC isolada sem adição do surfactante, ou seja, de 7,38 mg/g, a quantidade de açúcares teve uma redução para 0,252, 0,230 e 0,05 mg/g, conforme houve o aumento da concentração de CTAB de 0,03, 0,3 e 3 mM, respectivamente. Esse efeito pode ser atribuído a proteção que a adsorção do surfactante promove na superfície da NEC, assim propiciando um ataque enzimático mais seletivo na parte amorfa da nanocelulose (LIN et al., 2017a). Além disso, desse modo, a repulsão eletrostática entre a lignina e a celulase foi reforçada, o que reduziu significativamente a adsorção não produtiva da celulase na lignina e aumentou a hidrólise enzimática da estrutura lignocelulósica (LIN et al., 2017b).

Além das considerações anteriores, a Figura 57 mostra o impacto da adição de surfactante durante a hidrólise enzimática, referente a estrutura cristalina do material, ou seja, no seu índice de cristalinidade (IC%).

Figura 57. Difratomogramas da NEC HE 72H C-M 2 e com adição de 0,03, 0,3 e 3mM, respectivamente.



Fonte: Elaborado pelo autor.

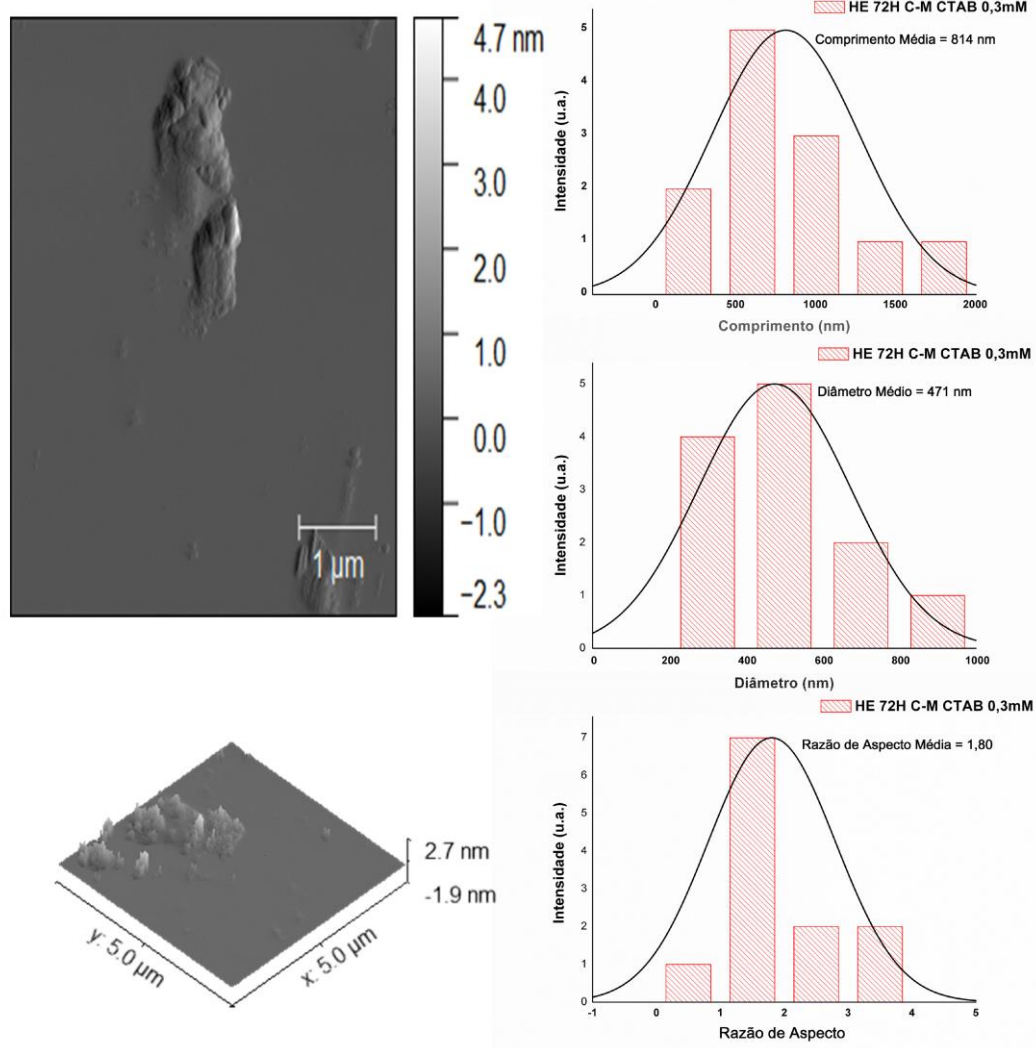
Os resultados apresentados na Figura 57 mostraram o aumento da cristalinidade das NECs obtidas pelo isolamento enzimático e com adição do surfactante CTAB, comparados a NEC obtida sem a adição do surfactante. O aumento mais significativo foi observado para a NEC HE 72H C-M CTAB 0,3 mM, com 67,3% de cristalinidade. Comparada a NEC HE 72H C-M 2, ou seja, sem adição do surfactante durante a hidrólise, houve um aumento de 16,8% na cristalinidade.

Este fato pode ser corroborado com os resultados de tamanho médio de partículas, obtidos por DLS e a quantificação de açúcares. Conforme houve o aumento da concentração, houve a diminuição do tamanho médio de partículas, ou seja, as nanoestruturas cristalinas apresentaram partículas menores, com distribuição de tamanho de partículas mais estreita. Além disso, houve a diminuição dos açúcares produzidos na hidrólise, assim isolando partículas com melhores tamanhos, melhor distribuição de tamanho e maior cristalinidade. Porém, como mencionado anteriormente, por Cai e colaboradores, o excesso de enzima pode prejudicar o rendimento e a eficiência enzimática, assim promovendo nenhuma alteração ao grau de cristalinidade para a NEC HE 72H C-M CTAB 3 mM (CAI et al., 2016).

Além dos resultados apresentados pelo tamanho médio de partículas, obtidos por DLS, quantificação de açúcares e índice de cristalinidade (IC%), por DRX. A imagem de AFM apresentada na Figura 58 mostra o tipo de morfologia da NEC obtida e os valores de

comprimento médio, diâmetro médio e razão de aspecto para a NEC HE 72H C-M CTAB 0,3 mM.

Figura 58. Imagens de AFM das NECs obtidas por hidrólise ácida, oriundas de fibras pré-tratadas com micro-ondas e modificada com surfactante CTAB 3%, referente ao comprimento, largura e razão de aspecto.



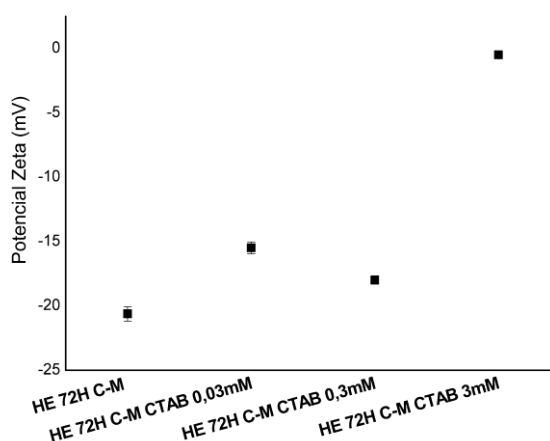
Fonte: Elaborado pelo autor.

O resultado apresentado na Figura 58 mostrou claramente a morfologia de nanocristal de celulose (NCC), porém com uma razão de aspecto média de 1,80, ou seja, um valor inferior comparado a NEC HE 72 C-M, na qual obteve razão de aspecto de 6,47. Este resultado pode ser atribuído ao aumento da eficiência enzimática, ocasionado pela presença do surfactante durante o isolamento. Além disso, este resultado pode ser corroborado com os dados observados

pelo DLS, quantificação de açúcares e difração de raios-X, assim mostrando a ação do surfactante quanto a conservação dos domínios cristalinos durante o isolamento, por meio do impacto na seletividade de ataque enzimático.

Além das características acerca da influência do surfactante no tamanho, na quantidade de açúcares e na cristalinidade, vale ressaltar a estabilidade coloidal destas soluções. Já que os surfactantes alteram as cargas superficiais, na Figura 59, é apresentado os valores de potencial Zeta (ζ) para as NEC HE 72H C-M e com adição de CTAB em concentração de 0,03, 0,3 e 3 mM.

Figura 59. Potenciais Zeta para amostras de NECs obtidas por hidrólise enzimática oriundas de pré-tratamento com (C-M) micro-ondas, com adição de CTAB em concentrações de 0,03, 0,3 e 3 mM.



Fonte: Elaborado pelo autor.

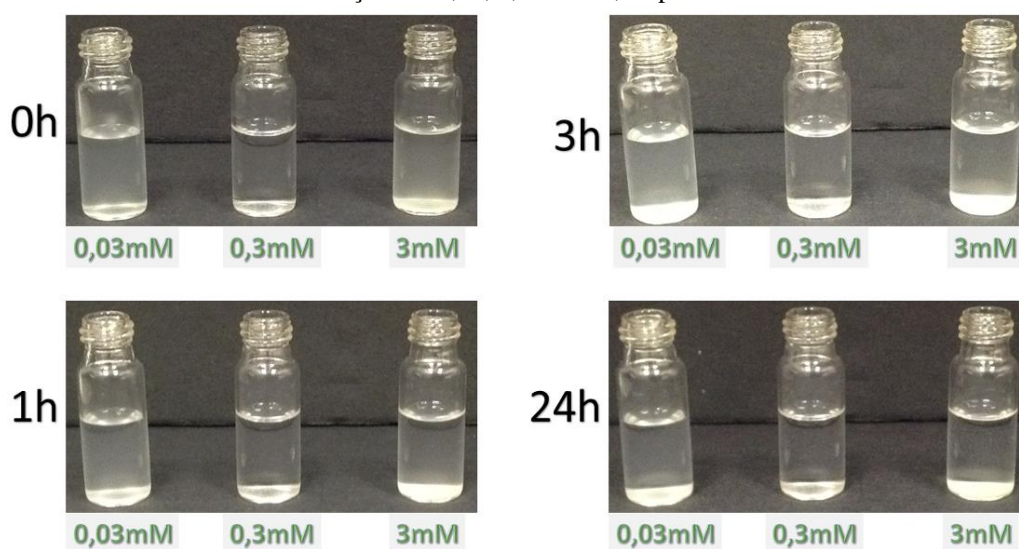
Os resultados de potencial Zeta, expressos na Figura 59 mostram um aumento do valor do potencial Zeta, quando há a adição de surfactante durante a hidrólise, ou seja, está havendo uma alteração de cargas, na qual as NECs tornam-se menos estáveis, comparada a NEC sem adição do CTAB (HE 72H C-M). Porém para HE 72H C-M CTAB 0,3 mM, o valor não se alterou comparado a NEC HE 72H C-M, ou seja, a solução apresentou melhor estabilidade coloidal.

Este fenômeno ocorre devido a alteração das cargas superficiais negativas do meio para cargas positivas, assim retardando a eficiência enzimática. Isso pode ser visto para a NEC 72H C-M CTAB 3mM, na qual apresentou valor mais próximo de 0, mostrando menor

eficiência enzimática e menor cristalinidade pela concentração elevada do surfactante (LIN et al., 2017b).

Portanto, corroborando com os resultados de potencial Zeta, na Figura 60 é apresentado os resultados referentes as NECs com adição de surfactante durante a hidrólise e também sem adição de surfactante. As NECs foram dispersas em solução aquosa em tempos de 0h, 1h, 3h e depois de 24h.

Figura 60. Imagens das soluções aquosas, em tempos de 0h, 1h, 3h e depois de 24h para amostras de NECs obtidas por hidrólise enzimática oriundas de pré-tratamento com (C-M) micro-ondas com adição de CTAB nas concentrações de 0,03, 0,3 e 3mM, respectivamente.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 60, as nanoestruturas dispersas em água, em 0h, apresentaram dispersão e uma aparente estabilidade coloidal, ou seja, tornou-se uma dispersão das nanopartículas. Após 1h e 3h, ainda as estruturas mantiveram estabilidade, porém com uma pequena precipitação, porém para NEC HE 72H C-M CTAB 3 apresentou precipitação total das nanopartículas. Por fim, após 24h, as NECs HE 72H C-M CTAB 0,03 mM e 0,3 mM mantiveram uma pequena estabilidade coloidal, apresentando uma precipitação aparente.

Estes dados corroboram com os resultados observados pelo potencial Zeta. Para a NEC HE 72H C-M CTAB 3 mM, a diminuição no valor do potencial Zeta, ou seja, das cargas em solução propiciou uma aglomeração e precipitação das partículas, mostrando a baixa

estabilidade coloidal para esta amostra. Já as NECs HE 72H C-M CTAB 0,03mM e HE 72H C-M CTAB 0,3Mm apresentaram valores de potencial Zeta menores (mais próximos de -30 mV), ou seja, uma melhor estabilidade coloidal, porém após tempos longos, resultando em uma precipitação das nanoestruturas.

Portanto, a adição de surfactante durante a hidrólise enzimática impactou no isolamento das NECs. Conforme houve a aumento da concentração do surfactante catiônico CTAB foi verificada a diminuição da eficiência enzimática do processo hidrolítico. Esse fato foi observado nos resultados de tamanho médio de partículas, quantificação de açúcares e valores de índice de cristalinidade.

Em menores concentrações, o surfactante atuou seletivamente na ação das enzimas, permitindo a não adsorção das enzimas na superfície da lignina restante, assim melhorando o processo de hidrólise enzimática (LIN et al., 2017b). Além disso, como a fibra pré-tratada com micro-ondas apresentou valores pequenos de percentual de lignina, a adição do surfactante somado a pequena quantidade de lignina auxiliaram na melhoria do rendimento, tamanho médio de partículas, cristalinidade e quantidade de açúcares produzidos, também obtendo nanocristais de celulose (NCCs) com baixa razão de aspecto durante o isolamento.

Em questão da estabilidade coloidal das NECs obtidas, houve uma melhoria com aumento da concentração de CTAB adicionado, menos para a concentração de 3 mM. Porém, comparada a NEC sem adição de surfactante (HE 72H C-M), não houve uma melhoria pronunciada.

Considerando os resultados referentes as características das NECs isoladas quanto ao tamanho de partículas (DLS), cristalinidade, morfologia e estabilidade coloidal, o melhor resultado observado foi para a amostra de NEC oriunda da fibra pré-tratada por micro-ondas, com isolamento enzimático durante 72 h e modificada com 0,3 mM de CTAB.

6. Considerações Finais

O uso da metodologia alternativa de micro-ondas, associado com pré-tratamentos mostrou uma solução eficaz, diminuição de tempos de reação e concentração de reagentes para o processo de obtenção de NECs, devido à uma menor concentração de reagentes necessária para remoção dos componentes não celulósicos que protegem a celulose. Isso porque a irradiação de micro-ondas é absorvida na fibra, e a posterior perda por polarização dielétrica gerou *hot spots* no sistema. Isso promoveu o aquecimento volumétrico uniforme e potencializou reações de saponificação e oxidação nos processos de mercerização e branqueamento. Verificou-se que o uso da técnica combinatória do micro-ondas com pré-tratamentos (em relação às metodologias convencionais), especialmente no branqueamento, é excelente, tendo em vista que houve uma redução da concentração de peróxido de hidrogênio, de 32%, em massa, para 16%, promovendo um aumento na cristalinidade da fibra. Além disso, o percentual de celulose aumentou para as fibras pré-tratadas com micro-ondas e houve uma diminuição dos impactos ambientais gerados por esta metodologia, observados pelos resultados da AICV, na qual a demanda de energia cumulativa e as mudanças climáticas apresentaram redução dos impactos gerados perante o pré-tratamento sem micro-ondas.

Na obtenção das nanoestruturas de celulose, verificou-se que os pré-tratamentos facilitaram o isolamento das NECs, permitindo uma redução no tempo de reação. As NECs isoladas pelo método ácido apresentaram uma distribuição de tamanho mais homogêneo, com valores médios menores para as NECs obtidas de pré-tratamentos assistidos com micro-ondas e com maior cristalinidade, se comparadas com às sem micro-ondas. Além disso, percebeu-se que com o auxílio dos pré-tratamentos assistidos por micro-ondas, no caso do isolamento ácido, foram produzidos nanocristais de celulose (NCCs) com menor razão de aspecto, diferentemente dos pré-tratamentos sem micro-ondas, que produziram nanocristais de celulose (NCCs), com maior razão de aspecto.

No isolamento enzimático, nos dois casos, tanto para NECs oriundas de pré-tratamentos sem e com micro-ondas, foram obtidos nanocristais de celulose (NCCs), porém com razão de aspecto maior do que as NCCs obtidas pela hidrólise ácida. Isto pode ser atribuído a agressividade do isolamento ácido, que dissolve eficazmente a parte amorfa da celulose em relação ao isolamento enzimático. Além disso, houve diferenças na estabilidade térmica das NECs, na qual ocorreu a

diminuição expressiva para as NCCs oriundas de pré-tratamentos com micro-ondas do que para as NCCs oriundas de pré-tratamentos sem micro-ondas.

Após a modificação com surfactante catiônico, verificou-se que o uso do micro-ondas permitiu a obtenção de NECs usando uma concentração menor de ácido sulfúrico (redução de 64%, em massa, para 45%). Isso promoveu uma diminuição na presença de grupos sulfato, observados nas superfícies das NECs. Portanto, o estudo utilizou concentrações de 1, 3 e 5%, em massa, de CTAB, buscando estabilizar a dispersão das nanoestruturas de celulose. A análise elementar, distribuição de tamanho de partículas e o XPS mostraram indícios que a modificação com 3% de CTAB promoveu uma maior interação com as NECs, que por sua vez, resultou em uma estabilização coloidal para as amostras, o que foi confirmado pelo aumento do potencial Zeta, resultando em uma estabilização e não precipitação das partículas, mostradas nas imagens das NECs dispersas em solução após 24h.

Além disso, foi verificado o aumento do ângulo de contato, oriundo de medidas de ângulo de contato, pelo teste de Washburn, na qual verificou-se o aumento da hidrofobicidade das NECs pela modificação com CTAB, sendo mais intensa para a NEC isolada por hidrólise ácida, a partir das fibras pré-tratadas com micro-ondas e modificadas com 3% de CTAB.

A adição do surfactante no isolamento promoveu impacto significativo na eficiência enzimática, pela melhoria do tamanho médio e distribuição de tamanho de partículas e na diminuição dos açúcares produzidos durante o isolamento. Também propiciou o aumento da cristalinidade da NEC obtida, na qual para a concentração de 0,3 mM de CTAB, houve um maior impacto no isolamento, produzindo nanocristais de celulose com razão de aspecto de 1,8. Diferentemente para 3 mM, na qual o excesso resultou em um retardo do processo enzimático. Porém, houve um pequeno impacto na estabilidade coloidal da nanopartícula, mas foi verificado que com menores concentrações, houve uma melhora na estabilidade das nanoestruturas em solução.

O emprego da tecnologia de micro-ondas beneficiou de diversas maneiras o processo de isolamento das nanoestruturas de celulose, diminuindo tempos de reação, gasto energético de processo e impactos ambientais. Impactou na morfologia, no uso excessivo de reagentes e até mesmo na modificação superficial, após ou durante o isolamento das NECs. Sendo assim, a

melhor rota para que se possa obter nanoestruturas de celulose pode ser realizada primeiramente, pelos pré-tratamentos de mercerização e branqueamento assistidos por micro-ondas, com posterior isolamento pela hidrólise ácida e modificação das nanoestruturas com surfactante catiônico, em concentração de 3%, para estabilização das partículas.

7. Resultados produzidos no período de vigência do mestrado

Até o presente momento, foram vários os resultados na formação acadêmica do pós-graduando. Com os resultados contidos nesta dissertação, foram realizadas duas idas a congressos internacionais (IsNAPOL e SLAP):

- CAMANI, P. H.; ROSA, D. S. INFLUENCE OF ACID CONCENTRATION AND TIME OF REACTION IN THE ISOLATION OF NANOCELLULOSE FROM EUCALYPTUS RESIDUE. In: 8th International Symposium on Natural Polymers and Composites, 2018, São Pedro, São Paulo, Brasil. 8th International Symposium on Natural Polymers and Composites (IsNAPOL), 2018. (Apresentação de Pôster)
- CAMANI, Paulo; ANHOLON, Beatriz; Rosa, Derval. PRETREATMENT OF EUCALYPTUS RESIDUE USING MICROWAVE ASSISTED METHODOLOGY. In: XVI LATIN-AMERICAN POLYMER SYMPOSIUM (SLAP 2018) and XIV IBEROAMERICAN POLYMER CONGRESS (CIP 2018). (Apresentação Oral)

Além disso, outros trabalhos em congressos na área de polímeros em colaboração com outros colegas foram produzidos:

- SILVA, L. S.; BUSTO, R. V.; CAMANI, P. H.; ZANATA, L.; COELHO, L. H. G.; BENASSI, R. F.; ROSA, D. S. BIOCOMPOSITES OF STARCH - PROPERTIES AND THEIR IMPACTS ON AQUATIC ENVIRONMENTS. In: 8th International Symposium on Natural Polymers and Composites, 2018, São Pedro. 8th International Symposium on Natural Polymers and Composites, 2018.
- TOGUCHI, J. P. M.; CAMANI, P. H.; ROSA, D. S. BIODEGRADABILITY OF THE NANOCOMPOSITES PBAT AND TREATED AND NON-TREATED NANOCLAYS. In: 8th International Symposium on Natural Polymers and Composites, 2018, São Pedro, São Paulo, Brasil. 8th International Symposium on Natural Polymers and Composites, 2018.

O aluno também teve seu trabalho aceito em outro congresso no ano de 2019, que será apresentado em outubro, no 15º Congresso Brasileiro de Polímeros (CBPol):

- Camani, Paulo H.; Rosa, Derval S. Influência de pré-tratamentos assistidos por micro-ondas no isolamento ácido ou enzimático de nanocelulose. 15° CBPol. (Aceito para apresentação Oral).

O aluno produziu artigos científicos que foram submetidos em periódicos internacionais:

- Camani, Paulo H., Toguchi, José Paulo Machado, Fiori, Ana Paula S. M., Rosa, Derval S. Impact of modified nanoclays into biodegradability and other properties of bionanocomposites. *Journal of Applied Clay Science*. (Submetido em 2019) – Status: em análise (Anexo III).
- Camani, Paulo H., Torin, Rondes F. S., Souza, Clovis W. O., Zanata, Leonardo, Rosa, Derval. S. Structural and antimicrobial properties of LDPE/Clay/EO composites films for packaging purposes. *Journal of Food Packaging and Shelf Life*. (Submetido em 2019) – Status: em análise (Anexo IV).

O aluno produziu artigos científicos que foram submetidos em periódicos internacionais sobre o tema do mestrado:

- CAMANI, PAULO HENRIQUE; ANHOLON, BEATRIZ FANTATTO; TODER, RICK RODRIGUES; ROSA, Derval DOS SANTOS. Impact of microwave-assisted methodology in pretreatments of eucalyptus waste in obtaining cellulose fibers. *Cellulose*. Status do Journal: Aceito com maiores revisões (Anexo V).

O aluno publicou recentemente um artigo em periódico internacional

- Fiori, Ana Paula S. M.; Camani, Paulo H.; Rosa, Derval. S.; Carastan, Danilo Justino. Combined effects of clay minerals and polyethylene glycol in the behavior of carboxymethylcellulose films. *Industrial Crops and Products*. (Publicado em 2019) – Status: em análise (Anexo II).

9. Referências Bibliográficas

ABITBOL, T. et al. Nanocellulose , a tiny fiber with huge applications. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 39, n. June, p. 76–88, 2016.

ABITBOL, T.; KLOSER, E.; GRAY, D. G. Estimation of the surface sulfur content of cellulose nanocrystals prepared by sulfuric acid hydrolysis. **Cellulose**, v. 20, n. 2, p. 785–794, 2013.

ABITBOL, T.; MARWAY, H.; CRANSTON, E. D. Surface modification of cellulose nanocrystals with cetyltrimethylammonium bromide. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, v. 29, n. 01, p. 046–057, 2014.

AGRICULTURA E PECUÁRIA DO BRASIL, C. da. Plantio de eucalipto no Brasil: mitos e verdades. v. 1, p. 1–20, 2011.

AL-DULAIMI, A. A.; WANROSLI, W. D. Isolation and Characterization of Nanocrystalline Cellulose from Totally Chlorine Free Oil Palm Empty Fruit Bunch Pulp. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 25, n. 2, p. 192–202, 2017.

AMEZCUA-ALLIERI, M. A.; SÁNCHEZ DURÁN, T.; ABURTO, J. Study of Chemical and Enzymatic Hydrolysis of Cellulosic Material to Obtain Fermentable Sugars. **Journal of Chemistry**, v. 2017, 2017.

AN, X.; LONG, Y.; NI, Y. Cellulose nanocrystal/hexadecyltrimethylammonium bromide/silver nanoparticle composite as a catalyst for reduction of 4-nitrophenol. **Carbohydrate Polymers**, v. 156, p. 253–258, 2016.

ARVIDSSON, R.; NGUYEN, D.; SVANSTRÖM, M. Life cycle assessment of cellulose nanofibrils production by mechanical treatment and two different pretreatment processes. **Environmental Science and Technology**, v. 49, n. 11, p. 6881–6890, 2015.

BACHA, C. J. C. **Os mercados de produtos florestais no Brasil - Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada - CEPEA-Esalq/USP**. Disponível em: <<https://www.cepea.esalq.usp.br/br/opiniaio-cepea/os-mercados-de-produtos-florestais-no-brasil.aspx>>. Acesso em: 2 jan. 2019.

- BAGHBAZADEH, M. et al. Microwave-assisted synthesis of colloidal inorganic nanocrystals. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 50, n. 48, p. 11312–11359, 2011.
- BALI, G. et al. The effect of alkaline pretreatment methods on cellulose structure and accessibility. **ChemSusChem**, v. 8, n. 2, p. 275–279, 2015.
- BARLIANTI, V. et al. Effect of Alkaline Pretreatment on Properties of Lignocellulosic Oil Palm Waste. **Procedia Chemistry**, v. 16, p. 195–201, 2015.
- BAULI, C. R. et al. Cellulose nanostructures from wood waste with low input consumption. **Journal of Cleaner Production**, v. 211, p. 408–416, 2019.
- BINOD, P. et al. Short duration microwave assisted pretreatment enhances the enzymatic saccharification and fermentable sugar yield from sugarcane bagasse. **Renewable Energy**, v. 37, n. 1, p. 109–116, 2012.
- BOGDAL, D. **Microwave-assisted Organic Synthesis: One Hundred Reaction Procedures**. [s.l.] Spring-Summer, 2011. v. 25
- BORNSCHEUER, U.; BUCHHOLZ, K.; SEIBEL, J. Enzymatic degradation of (ligno)cellulose. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 53, n. 41, p. 10876–10893, 2014.
- BRUM, F. J. B. et al. Microwave dewaxing applied to the investment casting process. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 209, n. 7, p. 3166–3171, 2009.
- CAETANO, M. D. D. E.; DEPIZZOL, D. B.; REIS, A. de O. P. dos. Análise do gerenciamento de resíduos sólidos e proposição de melhorias: estudo de caso em uma marcenaria de Cariacica, ES. **Gestão & Produção**, v. 24, n. 2, p. 382–394, 2017.
- CAI, C. et al. Improving enzymatic hydrolysis of lignocellulosic substrates with pre-hydrolysates by adding cetyltrimethylammonium bromide to neutralize lignosulfonate. **Bioresource Technology**, v. 216, p. 968–975, 2016.
- CALVO-FLORES, F. G. et al. **Lignin and Lignans as Renewable Raw Materials:**

Chemistry, Technology and Applications. First ed. [s.l: s.n.]v. 91

CARVALHO, K. C. C. De et al. Effect of acid hydrolysis conditions on the degradation properties of cellulose from *Imperata brasiliensis* fibers. **Procedia Engineering**, v. 200, p. 244–251, 2017.

CELSO EDMUNDO BOCHETTI FOELKEL. Eucalipto no Brasil, história de pioneirismo. **VISÃO AGRÍCOLA**, v. 4, p. 66–69, 2005.

CHEN, W. et al. Thermo-responsive cellulose-based material with switchable wettability for controllable oil/water separation. **Polymers**, v. 10, n. 6, 2018a.

CHEN, X. Q. et al. Preparation and characterization of the spherical nanosized cellulose by the enzymatic hydrolysis of pulp fibers. **Carbohydrate Polymers**, v. 181, n. September 2017, p. 879–884, 2018b.

CHING, T. W.; HARITOS, V.; TANKSALE, A. Microwave assisted conversion of microcrystalline cellulose into value added chemicals using dilute acid catalyst. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, p. 1794–1800, 2017.

CHOWDHURY, Z. Z.; HAMID, S. B. A. Preparation and Characterization of Nanocrystalline Cellulose using Ultrasonication Combined with a. **BioResources**, v. 11, n. 2, p. 3397–3415, 2016.

CONESA, C. et al. Microwaves as a pretreatment for enhancing enzymatic hydrolysis of pineapple industrial waste for bioethanol production. **Food and Bioproducts Processing**, v. 100, p. 203–213, 2016.

CORDERO, A. I. et al. The role of nanocrystalline cellulose on the microstructure of foamed castor-oil polyurethane nanocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 134, p. 110–118, 2015.

DAI, D.; FAN, M. Green modification of natural fibres with nanocellulose. **RSC Advances**, v. 3, n. 14, p. 4659–4665, 2013a.

DAI, D.; FAN, M. Green modification of natural fibres with nanocellulose. **RSC Advances**, v. 3, n. 14, p. 4659–4665, 2013b.

DALTIN, D. **Tensoativos: Química, propriedades e aplicações**. Quinta Edi ed. São Paulo: Blucher, 2011.

DANISH, M. et al. Characterization and adsorption kinetic study of surfactant treated oil palm (*Elaeis guineensis*) empty fruit bunches. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 20, p. 9474–9487, 2016.

DAUD, J. B.; LEE, K.-Y. Surface Modification of Nanocellulose. In: **Handbook of Nanocellulose and Cellulose Nanocomposites**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2017. p. 101–122.

DE LIMA, G. F.; DE SOUZA, A. G.; ROSA, D. S. Effect of adsorption of polyethylene glycol (PEG), in aqueous media, to improve cellulose nanostructures stability. **Journal of Molecular Liquids**, v. 268, p. 415–424, 2018.

DEDECEK, RENATO ANTONIO, A. F. J.; BELLOTE. Comunicado Técnico 221 - Uso de Resíduos de Colheita e Industriais em Plantações de Eucaliptos. p. 1–5, 2008.

DU, L. et al. Preparation and Characterization of Cellulose Nanocrystals from the Bio-ethanol Residuals. **Nanomaterials**, v. 7, n. 3, p. 51, 2017.

DUFRESNE, A. **Nanocellulose: From nature to high performance tailored materials**. United States of America: De Gruyter, 2017.

DUFRESNE A, . Nanocellulose: a new ageless bionanomaterial. **Materials Today**, v. 16, n. 220–227, p. 220–227, 2013.

FAVERO, C. et al. ASPECTOS GERAIS DO PROCESSO DE PRÉ-BRANQUEAMENTO DE CELULOSE. **ENCICLOPÉDIA BIOSFERA**, v. 10 (18), n. August, p. 3696–3711, 2014.

FERREIRA, F. V. et al. Isolation and surface modification of cellulose nanocrystals from sugarcane bagasse waste: From a micro- to a nano-scale view. **Applied Surface Science**, v. 436, p. 1113–1122, 2018.

FILSON, P. B.; DAWSON-ANDOH, B. E.; SCHWEGLER-BERRY, D. Enzymatic-mediated production of cellulose nanocrystals from recycled pulp. **Green Chemistry**, v. 11, n. 11, p.

1808–1814, 2009.

GARCÍA, A. et al. A new source for nanocellulose biorefinery. **Industrial Crops and Products**, v. 93, p. 26–38, 2016a.

GARCÍA, Y. et al. Orthotropic Piezoelectricity in 2D Nanocellulose. **Scientific Reports**, v. 6, n. October, 2016b.

GUO, H.; CHANG, Y.; LEE, D. J. Enzymatic saccharification of lignocellulosic biorefinery: Research focuses. **Bioresource Technology**, v. 252, n. December, p. 198–215, 2018.

GUO, J. et al. The influence of thermo-hygro-mechanical treatment on the micro- and nanoscale architecture of wood cell walls using small- and wide-angle X-ray scattering. **Cellulose**, v. 23, n. 4, p. 2325–2340, 2016.

HABIBI, Y. Key advances in the chemical modification of nanocelluloses. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 5, p. 1519–1542, 2014.

HAQ, Z. U. et al. Physico-chemical properties of cationic surfactant cetyltrimethylammonium bromide in the presence of electrolyte. v. 8, n. 3, p. 1029–1038, 2017.

HARINI, K.; RAMYA, K.; SUKUMAR, M. Extraction of nano cellulose fibers from the banana peel and bract for production of acetyl and lauroyl cellulose. **Carbohydrate Polymers**, v. 201, n. June, p. 329–339, 2018.

HONGZHANG, C. **Lignocellulose Biorefinery Engineering**. [s.l: s.n.]

HOSSEINMARDI, A. et al. Facile Tuning of the Surface Energy of Cellulose Nanofibers for Nanocomposite Reinforcement. **ACS Omega**, v. 3, n. 11, p. 15933–15942, 2018.

HU, Z. et al. Surfactant-enhanced cellulose nanocrystal Pickering emulsions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 439, p. 139–148, 2015.

IBÁ. Relatório 2017 - IBÁ - Indústria Brasileira de Árvores. **Indústria Brasileira de Árvores**, p. 80, 2017.

ISAAC, A. et al. From nano- to micrometer scale: The role of microwave-assisted acid and

alkali pretreatments in the sugarcane biomass structure. **Biotechnology for Biofuels**, v. 11, n. 1, p. 1–11, 2018.

IWAKIRI, S. et al. UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS DE SERRARIA NA PRODUÇÃO DE CHAPAS DE MADEIRA AGLOMERADA DE *Eucalyptus saligna*, *Eucalyptus citriodora* e *Eucalyptus pilularis*. **Floresta e Ambiente**, v. 7 (1), p. 251–256, 2000.

JACKSON, J. K. et al. The use of nanocrystalline cellulose for the binding and controlled release of drugs. **International journal of nanomedicine**, v. 6, p. 321–330, 2011.

JONOOBI, M. et al. Different preparation methods and properties of nanostructured cellulose from various natural resources and residues: a review. **Cellulose**, v. 22, n. 2, p. 935–969, 2015.

KABOORANI, A.; RIEDL, B. Surface modification of cellulose nanocrystals (CNC) by a cationic surfactant. **Industrial Crops and Products**, v. 65, p. 45–55, 2015.

KALIDHAR, U.; KAUR, A. Extractives, Holocellulose, α -Cellulose, Lignin, and Ash Contents in 3 Year-Old Bamboo Culms *Gigantochloa Brang*, *G. Levis*, *G. Scortechinii* and *G. Wrayi*. **Research Journal of Pharmaceutical, Biological and chemical Sciences**, v. 2, n. 1, p. 1091–1106, 2013.

KAPPE, C. O.; DALLINGER, D.; MURPHREE, S. S. **Practical Microwave Synthesis for Organic Chemists: Strategies, Instruments, and Protocols**. [s.l: s.n.]

KARIM, Z. et al. Critical Reviews in Biotechnology Necessity of enzymatic hydrolysis for production and functionalization of nanocelluloses Necessity of enzymatic hydrolysis for production and functionalization of nanocelluloses. v. 8551, n. April, 2016.

KAUSHIK, A.; SINGH, M. Isolation and characterization of cellulose nanofibrils from wheat straw. **Carbohydrate Research**, v. 346, p. 76–85, 2011.

KLEMM, D. et al. Nanocellulose as a natural source for groundbreaking applications in materials science: Today's state. **Materials Today**, v. 21, n. 7, p. 720–748, 2018.

KRISHNAMACHARI, P. et al. Effects of acid hydrolysis time on cellulose nanocrystals properties: Nanoindentation and thermogravimetric studies. **Cellulose Chemistry and**

Technology, v. 46, n. 1–2, p. 13–18, 2012.

KUN, D.; PUKÁNSZKY, B. Polymer/Lignin blends: Interactions, properties, applications. **European Polymer Journal**, n. April, p. 1–70, 2017.

LEE, H. V.; HAMID, S. B. A.; ZAIN, S. K. Conversion of Lignocellulosic Biomass to Nanocellulose: Structure and Chemical Process. **The Scientific World Journal**, p. 97–122, 2014.

LI, S. et al. Preparation of SnO₂nanocrystals by microwave irradiation and their catalytic activity. **Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry**, v. 35, n. 9, p. 669–676, 2005.

LI, Z. et al. Effective of Microwave-KOH Pretreatment on Enzymatic Hydrolysis of Bamboo. **Journal of Sustainable Bioenergy Systems**, v. 02, n. 04, p. 104–107, 2012.

LIN, N. Cellulose nanocrystals : surface modification and advanced materials. **HAL: archive-ouvertes**, 2016.

LIN, X. et al. Effect of cationic surfactant cetyltrimethylammonium bromide on the enzymatic hydrolysis of cellulose. **Cellulose**, v. 24, n. 1, p. 61–68, 2017a.

LIN, X. et al. Effect of sodium dodecyl sulfate and cetyltrimethylammonium bromide catanionic surfactant on the enzymatic hydrolysis of Avicel and corn stover. **Cellulose**, v. 24, n. 2, p. 669–676, 2017b.

LIU, Q. et al. Isolation of High-Purity Cellulose Nanofibers from Wheat Straw through the Combined Environmentally Friendly Methods of Steam Explosion, Microwave-Assisted Hydrolysis, and Microfluidization. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 5, n. 7, p. 6183–6191, 2017a.

LIU, Y. et al. Efficient Cleavage of Strong Hydrogen Bonds in Cotton by Deep Eutectic Solvents and Facile Fabrication of Cellulose Nanocrystals in High Yields. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 5, n. 9, p. 7623–7631, 2017b.

LIU, Y. et al. Efficient Cleavage of Lignin–Carbohydrate Complexes and Ultrafast Extraction

of Lignin Oligomers from Wood Biomass by Microwave-Assisted Treatment with Deep Eutectic Solvent. **ChemSusChem**, v. 10, n. 8, p. 1692–1700, 2017c.

LOUPY, A. **Microwaves in Organic Synthesis: Second, Completely Revised and Enlarged Edition, Volume 1.** [s.l: s.n.]

LU, Z. et al. Preparation, characterization and optimization of nanocellulose whiskers by simultaneously ultrasonic wave and microwave assisted. **Bioresource Technology**, v. 146, p. 82–88, 2013.

MALUCELLI, L. C. et al. Preparation, properties and future perspectives of nanocrystals from agro-industrial residues: a review of recent research. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, v. 16, n. 1, p. 131–145, 2017.

MALUCELLI, L. C. et al. Influence of cellulose chemical pretreatment on energy consumption and viscosity of produced cellulose nanofibers (CNF) and mechanical properties of nanopaper. **Cellulose**, n. December, p. 1–9, 2018. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10570-018-2161-0>>.

MARIANO, M. et al. Microstructural characterization of nanocellulose foams prepared in the presence of cationic surfactants. **Carbohydrate Polymers**, v. 195, n. April, p. 153–162, 2018.

MARTINS, B. F.; DE TOLEDO, P. V. O.; PETRI, D. F. S. Hydroxypropyl methylcellulose based aerogels: Synthesis, characterization and application as adsorbents for wastewater pollutants. **Carbohydrate Polymers**, v. 155, p. 173–181, 2017.

MENON, V.; RAO, M. Trends in bioconversion of lignocellulose: Biofuels, platform chemicals & biorefinery concept. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 38, n. 4, p. 522–550, 2012.

MICHAEL, D. et al. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. **Analytical chemistry**, v. 28, p. 350–356, 1956.

MISHRA, R. K.; SABU, A.; TIWARI, S. K. Materials chemistry and the futurist eco-friendly applications of nanocellulose: Status and prospect. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 22, n. 8, p. 949–978, 2018.

MONDAL, S. Preparation, properties and applications of nanocellulosic materials. **Carbohydrate Polymers**, v. 163, p. 301–316, 2017.

MONTEIL-RIVERA, F. et al. Microwave-assisted extraction of lignin from triticale straw: Optimization and microwave effects. **Bioresource Technology**, v. 104, p. 775–782, 2012.

MOTAUNG, T. E.; LINGANISO, L. Z. **Critical review on agrowaste cellulose applications for biopolymers**. [s.l: s.n.]v. 22

MUSSATTO, S. I.; ROCHA, G. J. M.; ROBERTO, I. C. Hydrogen peroxide bleaching of cellulose pulps obtained from brewer's spent grain. **Cellulose**, v. 15, n. 4, p. 641–649, 2008.

NGWABEBHOH, F. A.; ERDEM, A.; YILDIZ, U. A design optimization study on synthesized nanocrystalline cellulose, evaluation and surface modification as a potential biomaterial for prospective biomedical applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 114, n. 2017, p. 536–546, 2018.

NISHIYAMA, Y. et al. Neutron Crystallography , Molecular Dynamics , and Quantum Cellulose I. **Biomacromolecules**, v. 9, n. 11, p. 3133–3140, 2008.

NIU, F. et al. The characteristic and dispersion stability of nanocellulose produced by mixed acid hydrolysis and ultrasonic assistance. **Carbohydrate Polymers**, v. 165, p. 197–204, 2017.

OELERICH, J. et al. The life cycle assessment of cellulose pulp from waste cotton via the SaXcell™ process. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 254, n. 19, 2017.

PALME, A.; THELIANDER, H.; BRELID, H. Acid hydrolysis of cellulosic fibres: Comparison of bleached kraft pulp, dissolving pulps and cotton textile cellulose. **Carbohydrate Polymers**, v. 136, p. 1281–1287, 2016.

PHANTHONG, P. et al. Nanocellulose: Extraction and application. **Carbon Resources Conversion**, v. 1, n. 1, p. 32–43, 2018.

POTAPOVA, E. et al. Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. **Journal of Materials Science**, v. 45, n. 1, p. 963–979, 2011.

PRATHAPAN, R. et al. Modulating the zeta potential of cellulose nanocrystals using salts and surfactants. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 509, p. 11–18, 2016.

PRIECEL, P.; LOPEZ-SANCHEZ, J. A. Advantages and Limitations of Microwave Reactors, from Chemical Synthesis to the Catalytic Valorisation of Bio-based Chemicals. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, p. acssuschemeng.8b03286, 2018.

RAJINIPRIYA, M. et al. Importance of Agricultural and Industrial Waste in the Field of Nanocellulose and Recent Industrial Developments of Wood Based Nanocellulose: A Review. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 6, n. 3, p. 2807–2828, 2018.

REHMAN, N. et al. Dynamics of cellulose nanocrystals in the presence of hexadecyltrimethylammonium bromide. **Macromolecular Research**, v. 25, n. 8, p. 767–771, 2017.

REVERDY, C. et al. One-step superhydrophobic coating using hydrophobized cellulose nanofibrils. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 544, n. December 2017, p. 152–158, 2018.

RHIM, J. W.; REDDY, J. P.; LUO, X. Isolation of cellulose nanocrystals from onion skin and their utilization for the preparation of agar-based bio-nanocomposites films. **Cellulose**, v. 22, n. 1, p. 407–420, 2015.

RIBEIRO, R. S. A. et al. Production of Nanocellulose by Enzymatic Hydrolysis: Trends and Challenges. **Engineering in Life Sciences**, p. 1–32, 2019.

RICHEL, A.; JACQUET, N. Microwave-assisted thermochemical and primary hydrolytic conversions of lignocellulosic resources: a review. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 5, n. 1, p. 115–124, 2015.

ROBAK, K.; BALCEREK, M. Review of second generation bioethanol production from residual biomass. **Food Technology and Biotechnology**, v. 56, n. 2, p. 174–187, 2018.

ROJAS, O. J. et al. Nanocellulose properties and applications in colloids and interfaces. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, v. 19, n. 5, p. 383–396, 2014. Disponível

em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cocis.2014.10.003>>.

ROJAS, O. J. **Cellulose Chemistry and Properties: Fibers, Nanocelluloses and Advanced Materials Advances in Polymer Science**. [s.l: s.n.]

ROL, F. et al. Progress in Polymer Science Recent advances in surface-modified cellulose nanofibrils. v. 88, p. 241–264, 2019.

RUIZ-PALOMERO, C.; SORIANO, M. L.; VALCÁRCEL, M. Sulfonated nanocellulose for the efficient dispersive micro solid-phase extraction and determination of silver nanoparticles in food products. **Journal of Chromatography A**, v. 1428, p. 352–358, 2016.

SALAJKOVÁ, M.; BERGLUND, L. A.; ZHOU, Q. Hydrophobic cellulose nanocrystals modified with quaternary ammonium salts. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 37, p. 19798–19805, 2012.

SANTAROSA, E.; JÚNIOR, J. F. P.; GOULART, I. C. G. dos R. **Cultivo de Eucalipto em propriedades rurais: diversificação da produção e renda**. [s.l: s.n.]

SANTOS, E. B. C. et al. Effect of Alkaline and Hot Water Treatments on the Structure and Morphology of Piassava Fibers. **Materials Research**, v. 21, n. 2, p. 1–11, 2018.

SANTOS, F. A. et al. POTENCIAL DA PALHA DE CANA-DE-AÇÚCAR PARA PRODUÇÃO DE ETANOL. v. 35, n. 5, p. 1004–1010, 2012.

SEGAL, L. 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.

SHAGHALEH, H.; XU, X.; WANG, S. Current progress in production of biopolymeric materials based on cellulose, cellulose nanofibers, and cellulose derivatives. **RSC Advances**, v. 8, n. 2, p. 825–842, 2018.

SHEN, G. et al. Effect of hydrogen peroxide pretreatment on the enzymatic hydrolysis of cellulose. **Journal of Food Process Engineering**, v. 34, n. 3, p. 905–921, 2011.

SINGH, S. et al. Microwave-assisted step reduced extraction of seaweed (*Gelidiella acerosa*)

cellulose nanocrystals. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 99, p. 506–510, 2017.

SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. New process of chemical grafting of cellulose nanoparticles with a long chain isocyanate. **Langmuir**, v. 26, n. 1, p. 402–411, 2010.

SOUZA, A. G. de; LIMA, G. F. de; ROSA, D. dos S. **Cellulose nanostructures from lignocellulosic residues: Isolation, surface modification and its biodegradable nanocomposites**. [s.l: s.n.]v. 1

SWERIN, A. et al. One-step superhydrophobic coating using hydrophobized cellulose nanofibrils. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 544, n. August 2017, p. 152–158, 2017.

TADROS, T. F. **An Introduction to Surfactants**. [s.l: s.n.]

TADROS, T. F. **Surfactants in Agrochemicals**. [s.l: s.n.]

TAN, K. W. et al. An insight into nanocellulose as soft condensed matter: Challenge and future prospective toward environmental sustainability. **Science of the Total Environment**, v. 650, p. 1309–1326, 2019.

TAPPI-203. **Alpha-, beta- and gamma-cellulose in pulp**. [s.l: s.n.].

TAPPI-204. **Solvent extractives of wood and pulp**Tappi. [s.l: s.n.].

TAPPI-211. **Ash in wood , pulp , paper and paperboard : combustion at 525 ° C**TAPPI-Technical Association of the Pulp and Paper Industry. [s.l: s.n.].

TAPPI-222. **Acid-insoluble lignin in wood and pulp**TAPPI test methods. [s.l: s.n.].

TARDY, B. L. et al. Nanocellulose–surfactant interactions. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, v. 29, p. 57–67, 2017.

TAYEB, A. H. et al. Cellulose nanomaterials-binding properties and applications: A review. **Molecules**, v. 23, n. 10, p. 1–24, 2018.

THAKKER, M. et al. Wettability measurement apparatus for porous material using the

modified Washburn method. **Measurement Science and Technology**, v. 24, n. 12, 2013.

TIERNEY, J. P.; LIDSTRÖM, P. **Microwave Assisted Organic Synthesis**. [s.l.: s.n.]

TONOLI, G. H. D. et al. Cellulose micro/nanofibres from Eucalyptus kraft pulp: Preparation and properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 89, n. 1, p. 80–88, 2012.

TUZZIN, G. et al. Nanofibrillated cellulose from tobacco industry wastes. **Carbohydrate Polymers**, v. 148, p. 69–77, 2016.

VIANA, R. B.; DA SILVA, A. B. F.; PIMENTEL, A. S. Infrared spectroscopy of anionic, cationic, and zwitterionic surfactants. **Advances in Physical Chemistry**, p. 1–14, 2012.

WULANDARI, W. T.; ROCHLIADI, A.; ARCANA, I. M. Nanocellulose prepared by acid hydrolysis of isolated cellulose from sugarcane bagasse. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 107, n. 1, 2016.

XIE, J. et al. Influence of solvent type on microwave-assisted liquefaction of bamboo. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 74, n. 2, p. 249–254, 2016a.

XIE, J. et al. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from bamboo using microwave liquefaction combined with chemical treatment and ultrasonication. **Carbohydrate Polymers**, v. 151, p. 725–734, 2016b.

XU, X. et al. A Comparative Study on Their Microstructures and Effects as Polymer Reinforcing Agents. **ACS Applied Material Interfaces**, n. 5, p. 2999–3009, 2013.

XU, Y.; XU, Y.; YUE, X. Changes of hydrogen bonding and aggregation structure of cellulose fiber due to microwave-assisted alkali treatment and its impacts on the application as fluff pulp. **Cellulose**, v. 24, n. 2, p. 967–976, 2017.

YANG, H.; VAN DE VEN, T. G. M. Preparation of hairy cationic nanocrystalline cellulose. **Cellulose**, v. 23, n. 3, p. 1791–1801, 2016.

YI, Z. et al. Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production. **Progress in Energy and Combustion Science**, 2014.

YU, Y.; WU, H. Significant differences in the hydrolysis behavior of amorphous and crystalline portions within microcrystalline cellulose in hot-compressed water. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 8, p. 3902–3909, 2010.

ZAINUDDIN, N. et al. Hydrophobic kenaf nanocrystalline cellulose for the binding of curcumin. **Carbohydrate Polymers**, v. 163, p. 261–269, 2017.

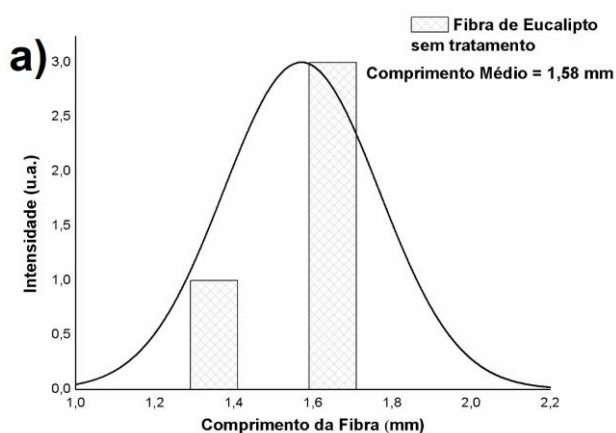
ZHAI, L. et al. Cellulose nanofibers isolated by TEMPO-oxidation and aqueous counter collision methods. **Carbohydrate polymers**, v. 191, n. March, p. 65–70, 2018.

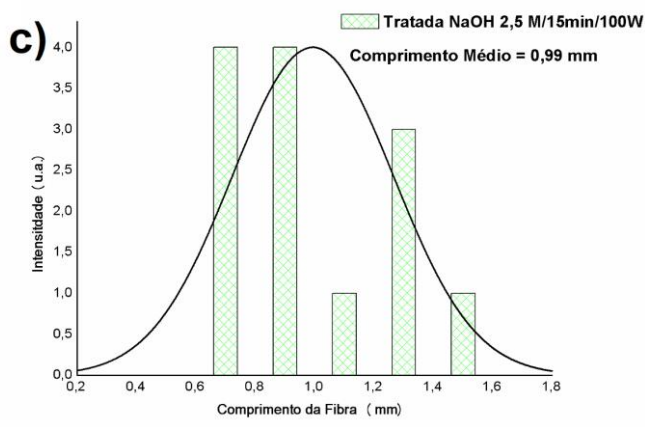
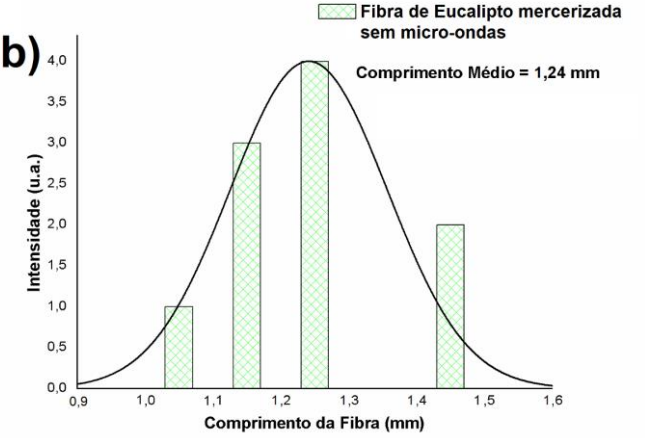
ZHOU, X. et al. Effect of the degree of substitution on the hydrophobicity of acetylated cellulose for production of liquid marbles. **Cellulose**, v. 23, n. 1, p. 811–821, 2016.

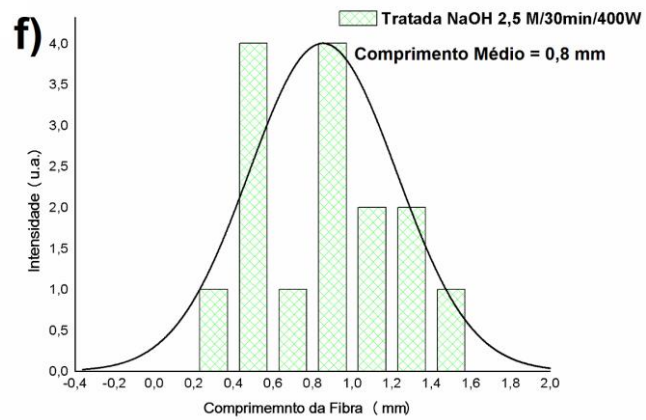
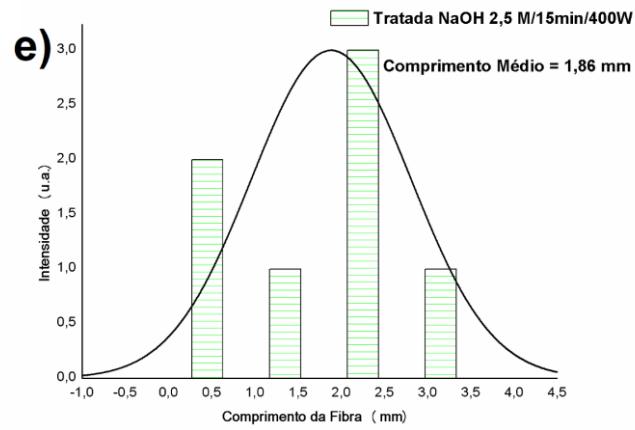
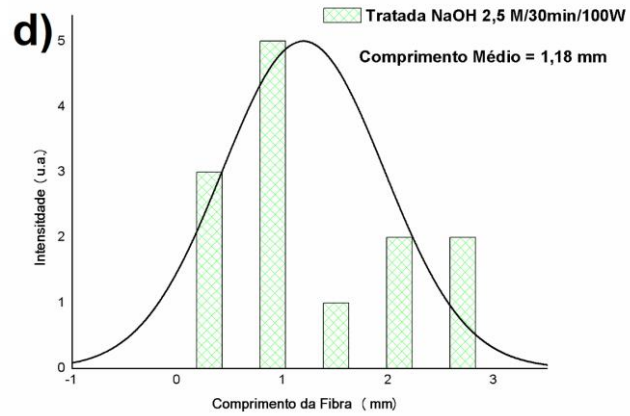
Anexo I

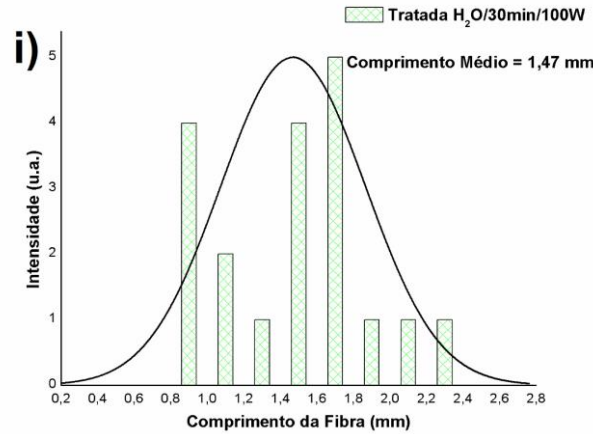
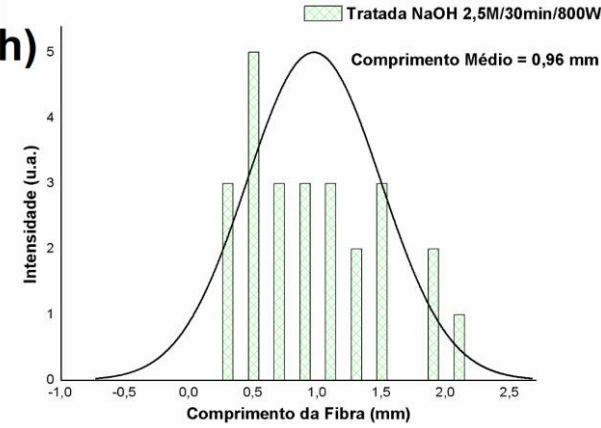
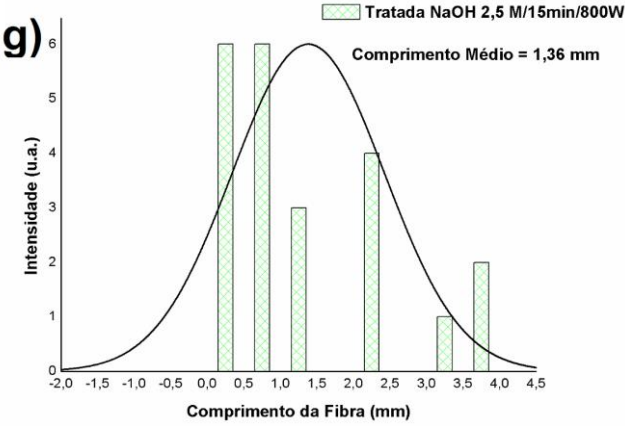
Os resultados apresentados nas Figuras 61 e 62 referem-se as alterações promovidas pelos pré-tratamentos (mercerização e branqueamento) sem e com micro-ondas quanto ao comprimento e diâmetro da fibra.

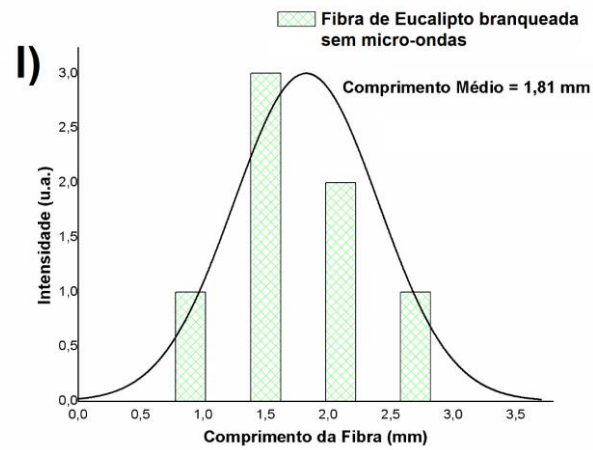
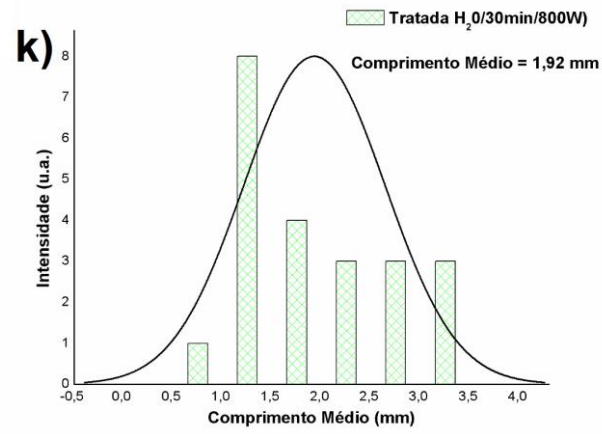
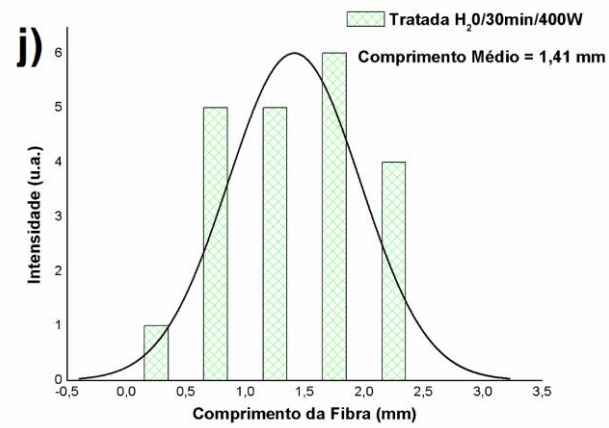
Figura 61. **a.** Comprimento da fibra para fibra de eucalipto sem tratamento **b.** Fibra de eucalipto tratada (NaOH sem micro-ondas) **c.** Tratada NaOH 2,5M/15min/100W **d.** Tratada NaOH 2,5 M/30min/100W **e.** Tratada NaOH 2,5M/15min/400W **f.** Tratada NaOH 2,5M/30min/400W **g.** Tratada NaOH 2,5M/15min/800W **h.** Tratada NaOH 2,5M30min/800W **i.** Tratada H₂O₂/30min/100W **j.** Tratada H₂O₂/30min/400W **k.** Tratada H₂O₂/30min/800W **l.** Fibra de Eucalipto tratada (H₂O₂) sem micro-ondas **m.** Tratada H₂O₂ 32%/2H/400W (NaOH/100W) e **n.** Tratada H₂O₂ 16%/2H/400W (NaOH/400W)

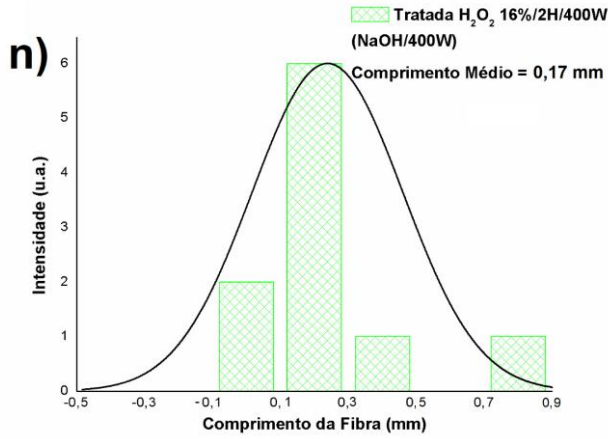
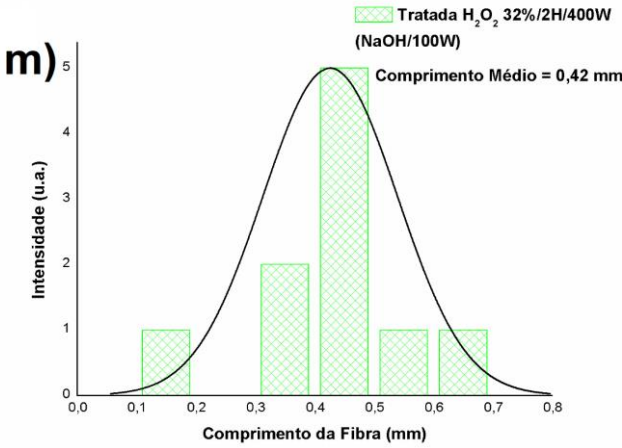






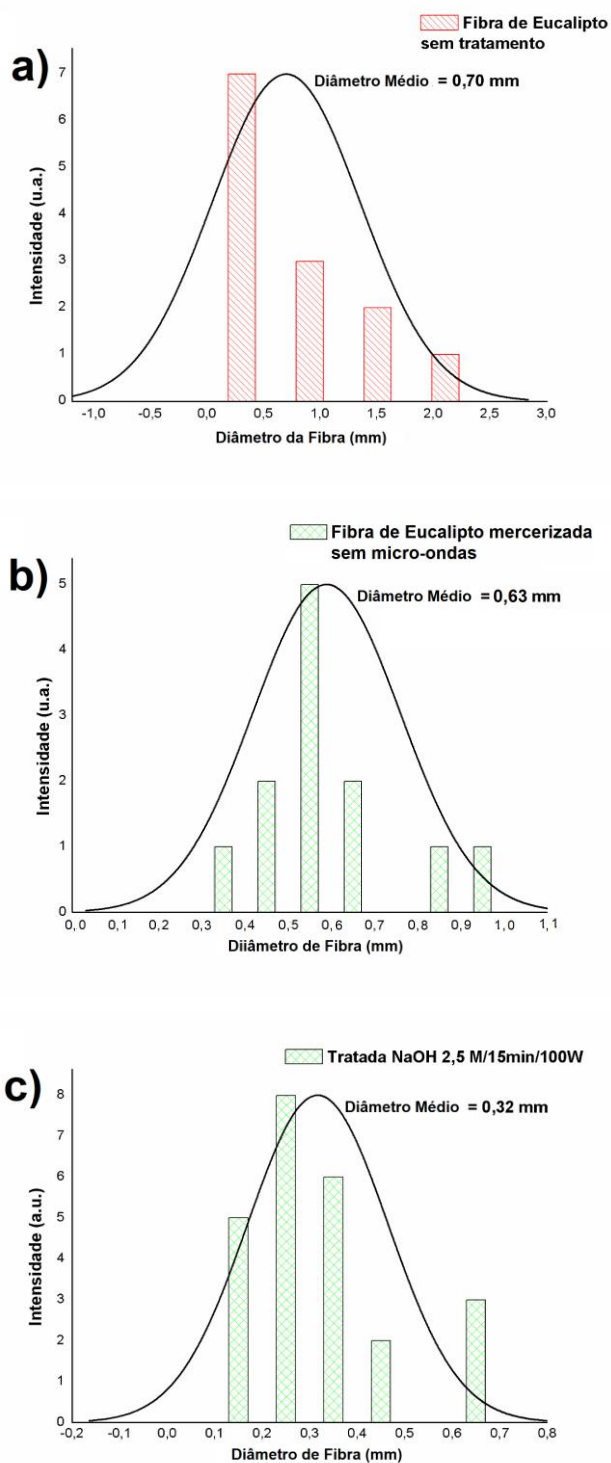


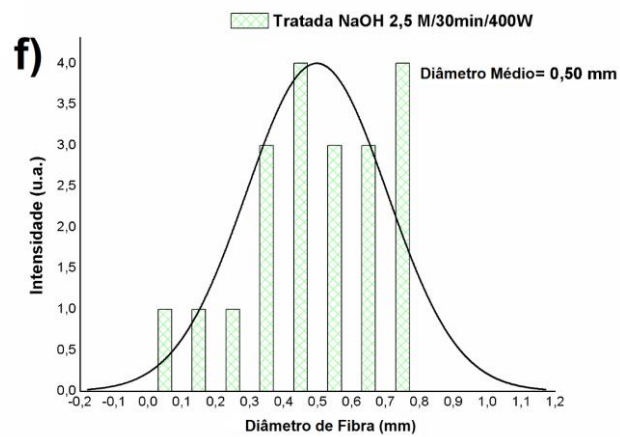
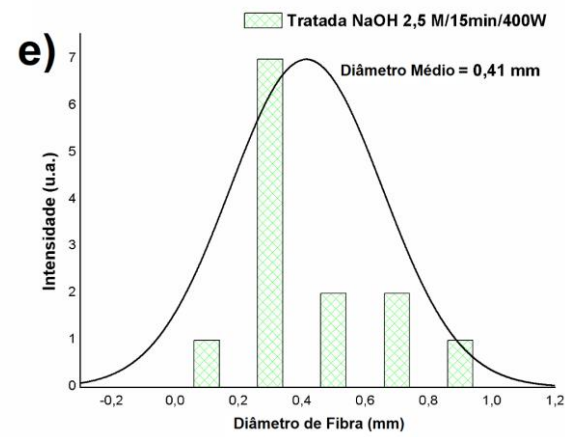
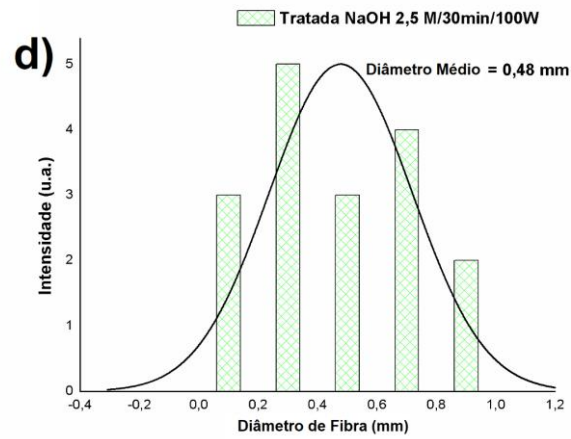


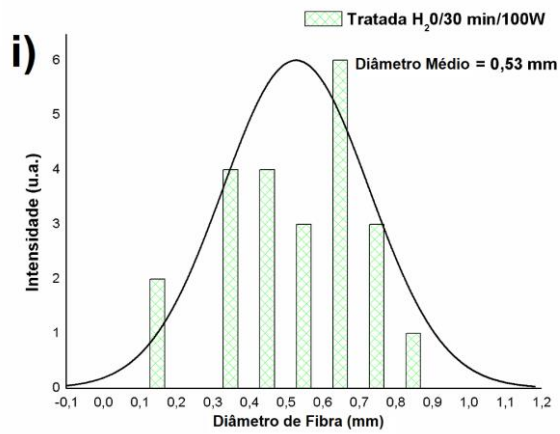
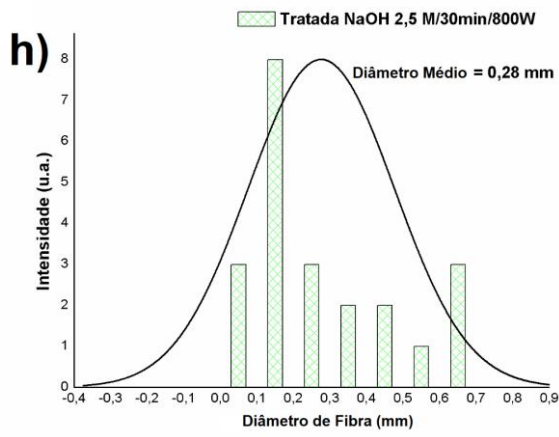
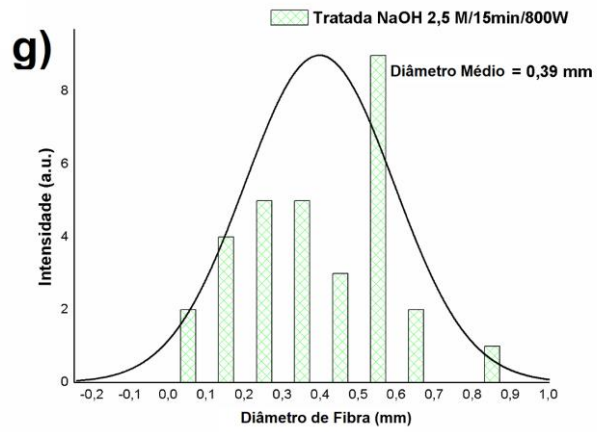


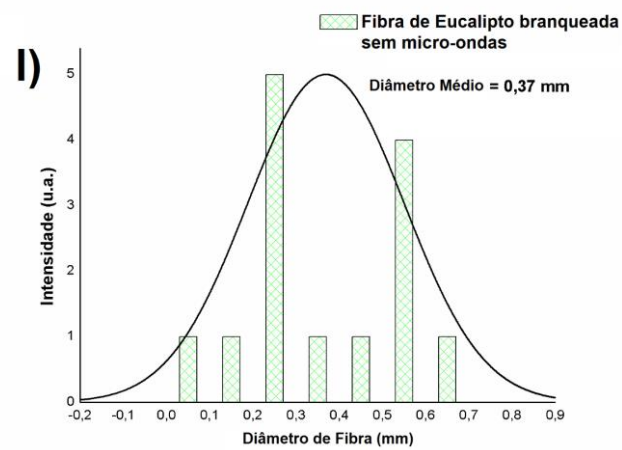
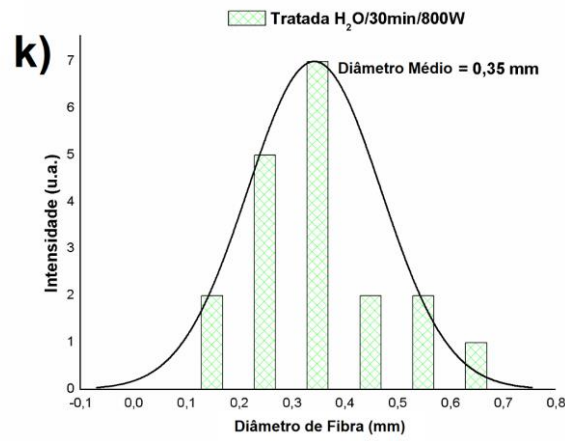
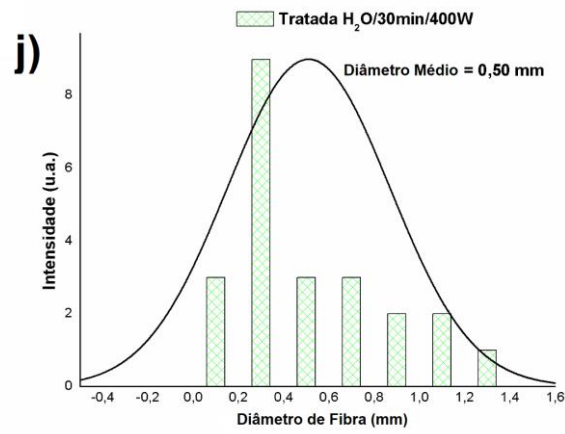
Fonte: Elaborado pelo autor.

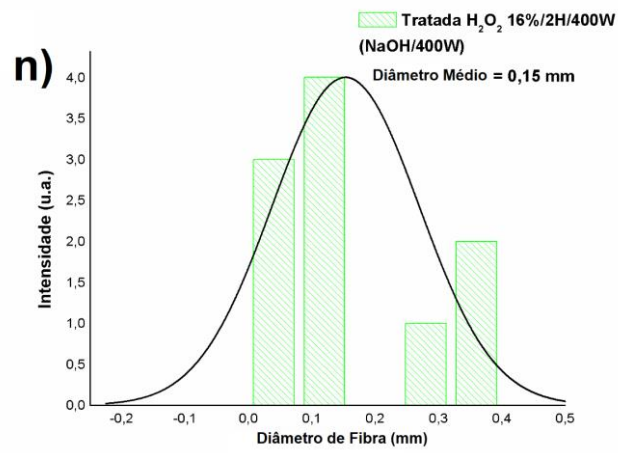
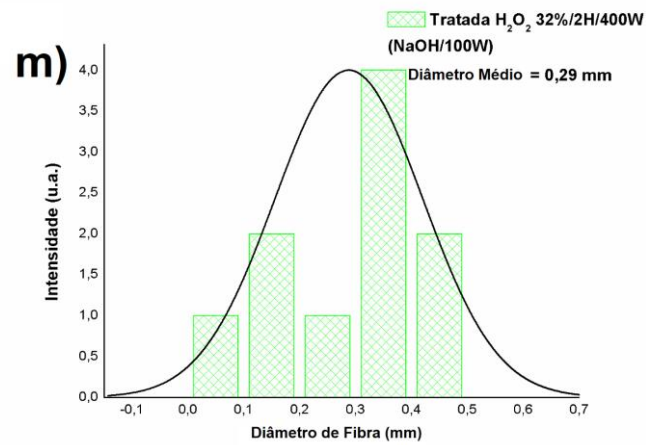
Figura 62. **a.** Diâmetro da fibra para Fibra de eucalipto sem tratamento **b.** Fibra de Eucalipto tratada NaOH sem micro-ondas **c.** Tratada NaOH 2,5M/15min/100W **d.** Tratada NaOH 2,5 M/30min/100W **e.** Tratada NaOH 2,5M/15min/400W **f.** Tratada NaOH 2,5M/30min/400W **g.** Tratada NaOH 2,5M/15min/800W **h.** Tratada NaOH 2,5M30min/800W **i.** Tratada H₂O/30min/100W **j.** Tratada H₂O/30min/400W **k.** Tratada H₂O/30min/800W **l.** Fibra de Eucalipto tratada (H₂O₂) sem micro-ondas **m.** Tratada H₂O₂ 32%/2H/400W (NaOH/100W) e **n.** Tratada H₂O₂ 16%/2H/400W (NaOH/400W).











Fonte: Elaborado pelo autor.

Anexo II**Combined effects of clay minerals and polyethylene glycol in the behavior of carboxymethylcellulose films**

Ana Paula Santos de Melo Fiori (anapaula.fiori@ifal.edu.br)^{a,2},

Paulo Henrique Camani (paulo.camani@ufabc.edu.br)^a,

Derval dos Santos Rosa (derval.rosa@ufabc.edu.br)^a,

Danilo Justino Carastan (danilo.carastan@ufabc.edu.br)^{a*}

a. Center for Engineering, Modeling and Applied Social Sciences, Federal University of ABC, Avenida dos Estados, 5001, ZIP: 09210-580 Santo André, SP, Brazil

**Corresponding author: Phone: (+55) 11 4996-8221; E-mail: danilo.carastan@ufabc.edu.br*

Abstract

The use of certain biopolymers for packaging applications is still restricted, as it depends on the improvement of their mechanical properties. One polymer with potential applications as a packaging material is carboxymethylcellulose (CMC), as it has good film-forming abilities. However, CMC films tend to be brittle and present a considerably low mechanical strength. Aiming to improve its mechanical and water barrier properties, CMC was therefore modified with the potential plasticizing action of polyethylene glycol (PEG) and the strengthening effect of sodium-based clay nanofillers. The results showed that despite of a slight decrease in the thermal decomposition temperature of CMC, the combined action of PEG and the clays greatly improved its tensile mechanical properties, and the absorption of water became slower, probably due to the barrier effect promoted by the clay nanoplatelets.

Keywords: Carboxymethylcellulose, clay minerals, polyethylene glycol, mechanical properties

Anexo III

Impact of modified nanoclays into biodegradability and other properties of bionanocomposites

Paulo Henrique Camani, José Paulo Machado Toguchi, Ana Paula S. M. Fiori,
Derval dos Santos Rosa*

ABSTRACT

The productions of bionanocomposites using nanoclays are in constant development to improve the mechanical properties, gas barrier, thermal properties and the biodegradability of the polymeric materials. In this study, two different nanoclays: non-treated (PGV) and treated with organic modification (Cloisite 20A) were incorporated (2 % wt.) into PBAT by melting process. The composites properties were evaluated by SEM/EDS, XRD, TGA, mechanical properties, contact angle and aerobic biodegradation (Sturm Test). The SEM/EDS showed the presence of sodium in PGV, which characterize it as sodic montmorillonite, while the Cloisite 20A, as montmorillonite organo-modified, by the high occurrence of carbon percentage. The patterns of X-ray diffraction (XRD) of the bionanocomposites indicates high intercalation of matrix with nanoclay Cloisite 20A and a decrease in crystallinity index. An increase in thermal stability for PBAT with nanoclay Cloisite 20A was observed. The elasticity modulus of the bionanocomposites had slight increase, while maximum elongation was decreased, corroborating with the intercalation as seen in XRD results. The contact angle results has shown high hydrophilicity for PBAT/PGV, by the presence of sodium ions. However, the CO₂ production during degradation of the PBAT/PGV was higher than PBAT/Cloisite20A only at the beginning of the process, besides better exfoliation of nanoclay Cloisite 20A promotes an increase in the biodegradation process rate, therefore, these properties can contribute for possible soil stabilizer application, hitching surface hydrophilicity and good biodegradability, by its water retention ability.

Keywords: Bionanocomposite, organic modified, nanoclays, biodegradability, PBAT.

Anexo IV

Structural and antimicrobial properties of LDPE/Clay/EO composites films for packaging purposes

Paulo H. Camani^{a,b}, Rondes F. S. Torin^a, Clóvis W. O. de Souza^c, Leonardo Zanata^b, Derval dos Santos Rosa^{b*}.

^a*Technology Faculty of Mauá (FATEC-Mauá) – State Center of Technological Education Paula Souza, São Paulo, 09390-120, Brazil.*

^b *Center for Engineering, Modeling and Applied Social Sciences - CECS, Federal University of ABC (UFABC), São Paulo, 09210-580, Brazil.*

^c *Department of Morphology and Pathology, Federal University of São Carlos (UFSCar) – São Paulo, 13565-905 Brazil*

E-mail addresses: paulo.camani@ufabc.edu.br (P. H. Camani), rondes.silva@fatec.sp.gov.br (R. F. S. Torin), clovis@ufscar.br (C. W. O. de Souza), l.zanata@ufabc.edu.br (L. Zanata), derval.rosa@ufabc.edu.br (D. S. Rosa).

Abstract

This study investigated the antimicrobial activity effectiveness of plastics films and the influence of its structural properties of an LDPE/Clay/EO system for packaging applications seeking out an increase in the shelf life of natural foods by the inhibition of microorganisms grow. The films were obtained in two steps. First, the hybrids were prepared: montmorillonite clay (MMT) with eugenol or carvacrol essential oils (EO), followed by incorporation into low-density polyethylene LDPE, obtaining LDPE/MMT-EO nanocomposites. The XRD results showed higher crystallinity of the LDPE/MMT-EO composition compared to LDPE, corroborated by the results of the mechanical tests, indicating the tortuous path for EO diffusion. The contact angle tests also showed a higher hydrophilicity with the inclusion of the hybrids. The antimicrobial assays shown a reduction of 2 logs of *Staphylococcus aureus* count reduction for the LDPE/MMT-E3 composite, which contains eugenol essential. The sum of the structural and antimicrobial properties of the LDPE/MMT-EO films indicates a potential for applications such as food packaging.

Keywords: Polyethylene, montmorillonite, essential oil, antimicrobial activity, packaging.

Anexo V

Impact of microwave-assisted methodology in pretreatments of eucalyptus waste in obtaining cellulose fibers

Paulo H. Camani¹, Beatriz F. Anholon¹, Rick R. Toder¹, Derval S. Rosa^{1*}

1- Universidade Federal do ABC (UFABC), Santo André, SP, Brazil

paulo.camani@ufabc.edu.br

bia.anholon@gmail.com

ricktoder@gmail.com

*Corresponding Author: derval.rosa@ufabc.edu.br

Abstract

This work aims to evaluate the impact of microwave-assisted methodology in the pretreatments of the eucalyptus waste (*Eucalyptus citriodora*), to remove non-cellulosic components. Two pretreatments, without and with microwave, were used: (a) mercerization using sodium hydroxide, and (b) bleaching using hydrogen peroxide. The times (15 and 30 min) and potencies (100W, 400W, and 800W) of a conventional microwave were varied to know the best condition to obtain cellulose fibers. Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetric analysis (TGA), lignocellulosic contents (TAPPI), and statistical analysis (bivariate analysis) were used to evaluate the delignification of the obtained cellulose fibers. LCA analyses were used to evaluate environmental impacts (Cumulative Energy Demand (CED), Agricultural Land Occupation (ALO), and Climate Changes (CC)) from two processes: microwave non-assisted and assisted pretreatment. FTIR results show an increase in the intensity of the cellulose peaks and a decrease in peaks of non-cellulosic components, corroborating with photomicrographs, which show the opening the fiber of the waste. FTIR, TGA, TAPPI and statistical analysis results show that the best condition for mercerization was 30 minutes, with 400W and 800W and the bleaching process with 400W, which the last condition presented 99.1%, in mass, cellulose yield. From LCA analyses, it was observed to decrease environmental impacts as CED and CC for microwave assisted pretreatment compared without microwave, being more intensified for CED. Therefore, the use of microwave promoted an increase of the removal of the non-cellulosic compounds of the *Eucalyptus* waste, which reduced reaction time, energetic expenditure, and quantity reagents.

Keywords: microwave-assisted methodology, pretreatments of eucalyptus, eucalyptus wastes, and optimization pretreatment process.