



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**  
**CURSO DE QUÍMICA INDUSTRIAL**

**SHEYLIANE MARIA ADRIANO PONTES**

**OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DE NANOCRISTAIS DE  
CELULOSE A PARTIR DO CAROÇO DE MANGA**

**FORTALEZA**

**2017**

SHEYLIANE MARIA ADRIANO PONTES

OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE A  
PARTIR DO CAROÇO MANGA

Monografia apresentada ao curso de Química Industrial do Departamento de Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Bacharel em Química Industrial.

Orientadores: Dr<sup>a</sup>. Morsyleide de Freitas Rosa  
Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida  
Fechine

FORTALEZA

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

- A1o Adriano Pontes, Sheyliane Maria.  
Otimização do processo de obtenção de nanocristais de celulose a partir do caroço de manga / Sheyliane Maria Adriano Pontes. – 2017.  
54 f. : il. color.
- Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, , Fortaleza, 2017.  
Orientação: Dra. Morsyleide de Freitas Rosa.  
Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fechine.
1. Nanocristais. 2. Lignina. 3. Manga. I. Título.

CDD

---


SHEYLIANE MARIA ADRIANO PONTES


OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE A  
PARTIR DO CAROÇO DA MANGA


Monografia apresentada ao curso de Química Industrial do Departamento de Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Bacharel em Química Industrial.

Aprovada em: 05/01/2017.

BANCA EXAMINADORA

  
Dra. Morsyleide de Freitas Rosa (Orientador profissional)  
Embrapa Agroindústria Tropical

  
Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fchine (Orientador acadêmico)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

  
Dra. Henriette Monteiro Cordeiro de Azeredo  
Embrapa Agroindústria Tropical

A Deus.

Aos meus pais, Francisco Lucivaldo e Luzia  
Gorete.

Aos meus irmãos Francisco Einstein, Paulo  
Armstrong e Pedro Aldrim.

## AGRADECIMENTOS

A Deus por estar comigo desde o início do curso, me iluminando, fortalecendo, guiando os meus passos e dando aquela ajuda.

À minha família pelo apoio singelo, pelas lições de vida, pela torcida e por me dar suporte nos momentos em que eu mais precisei.

Ao Antônio Eufrázio, pelo carinho, companheirismo, conselhos, cuidados, força, pela grande ajuda e por ter me aturado por tanto tempo, estando sempre ao meu lado. Eu sei que o para sempre não existe, mas se for com você, darei um jeito de fazer existir.

À banca examinadora: doutora Morsyleide de Freitas Rosa por ter me acolhido de braços abertos e pela sua orientação, doutora Henriette Monteiro Cordeiro de Azeredo pela ajuda e pela sua participação e Pierre Basílio Almeida Fechine pela prontidão em aceitar o convite de orientação pedagógica.

Ao Prof. Men de Sá, Lílian, Natália, Felipe, Vanessa, Nágila, Lídia, Nádia, Edna, Niédja, Avelino, Aurélio, Rayra, André, Fábio, Celso, Helder, Brena, Vitória, Maria, Lívia e todos os outros integrantes do Laboratório de Tecnologia da Biomassa (LTB) pelas críticas, conselhos e sugestões. Especialmente, agradeço à Ana Priscila pelo acompanhamento, discussões, aprendizados e ensinamentos, você faz parte deste trabalho.

A Embrapa Agroindústria Tropical por fornecer todos os equipamentos e materiais necessários para a conclusão deste trabalho e pela equipe maravilhosa. À dra. Celli e à Amanda pela rapidez nos resultados de MEV.

A todos os meus companheiros de graduação (Marcos Vinícius, Victor, Maxwell, Wagner e demais), em especial às minhas amigas da graduação (Ágda, Jamilly e Juliana) e ensino médio (Bárbara, Larissa e Marina), pela caminhada, conversas, amizade, risadas e puxões de orelha. Sintam-se todos agradecidos.

Aos membros do Laboratório de Produtos e Tecnologia em Processos (LPT), em especial à professora doutora Selma Elaine Mazzetto pela oportunidade e ensinamentos primários e também pelas análises de FTIR.

A Universidade Federal do Ceará, em especial aos professores que fizeram parte da minha vida acadêmica, transmitindo seus conhecimentos e colaborando para a minha construção pessoal e intelectual.

Enfim, obrigada a todos que de alguma forma contribuíram de forma direta ou indireta para a finalização deste processo de formação profissional.

A todos, o meu sincero agradecimento!

“Ele é como a semente de mostarda, que um homem pega e atira no seu jardim. A semente cresce, torna-se grande árvore, e as aves do céu fazem ninhos nos seus ramos.”

**(Lucas 13, 19)**

## RESUMO

Com o aumento da população mundial, a demanda por produtos agroindustriais também é crescente. O processamento é um modo de agregar valor econômico às matérias-primas da agroindústria. No entanto, há um grande acúmulo de resíduos, como no caso do processamento da manga, com 40 a 60% de resíduos, os quais podem ser usados e agregar mais valor ainda à agroindústria. A manga *Tommy Atkins* é a variedade mais produzida no Brasil e seu caroço tem 25% em peso em relação ao fruto. Amido, ácido tânico, matéria graxa e fibras lignocelulósicas são os componentes do caroço da manga. O tegumento da semente é constituído por cadeias poliméricas, tais como celulose, lignina, hemicelulose, pectina, dentre outros. A celulose é o polímero mais abundante na natureza e utilizado em escala industrial, principalmente em papel e têxtil. Partículas nanométricas também tem sido de interesse industrial com propriedades que confere rigidez em biocompósitos. Nessa vertente, a obtenção de nanocristais de celulose a partir do resíduo da manga *Tommy Atkins* foi proposta, baseado em planejamento experimental. Para tal, foi realizado um pré-tratamento (polpação acetosolv seguida de branqueamento) que garantiu 97,2% de redução de lignina, componente majoritário da região amorfa da celulose, e aumentou a cristalinidade em quase 84%. As fibras branqueadas foram submetidas à hidrólise ácida, sendo avaliadas diferentes condições reacionais. As variáveis dos planejamentos experimentais foram: concentração de ácido (para  $H_3PO_4$  e  $H_2SO_4/HCl$ ) e tempo. As imagens de MET, a razão de aspecto (razão comprimento/diâmetro) e o rendimento apontou o tratamento 10 (45,0/6,1% v/v e 60 min) do processo 2 (com  $H_2SO_4/HCl$ ) como a melhor condição de hidrólise.

**Palavras-chave:** Nanocristais. Lignina. Manga.



## ABSTRACT

With the increase in world population, the demand for agro-industrial products has been also increasing. Processing is a way of adding economic value to the raw materials of agro-industry. However, there is a large accumulation of waste, as in the case of mango processing, with 40 to 60% of residues, which can be used to add value to the agribusiness. The *Tommy Atkins* mango is the main variety produced in Brazil, and its seed corresponds to 25% of the fruit weight. Starch, tannic acid, fatty material and lignocellulosic fibers are the components of the mango seed. The seed tegument is composed of polymer chains, such as cellulose, lignin, hemicellulose, pectin, among others. Cellulose is the most abundant polymer in nature and used on an industrial scale, mainly on paper and textiles. Nanometric particles have also been of industrial interest for their properties that confer rigidity to biocomposites. In this strand, the production of cellulose nanocrystals from the *Tommy Atkins* mango residue was proposed, based on experimental planning. For this, a pretreatment (acetosolv pulping followed by bleaching) was carried out, which guaranteed 97.2% reduction of lignin, a major component of the amorphous cellulose region, and increased crystallinity by almost 84%. The bleached fibers were submitted to acid hydrolysis, and different reaction conditions were evaluated. The experimental planning variables were: acid concentration (for H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HCl) and time. The TEM images, the aspect ratio (length / diameter ratio) and yield indicated treatment 10 (45.0 / 6.1% v / v 60 min) of process 2 (with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HCl) as the best hydrolysis condition.

**Keywords:** Nanowhiskers. Lignin. Mango.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Componentes da manga: fruto (A) e caroço (B) .....	17
Figura 2	– Possível estrutura molecular da lignina .....	19
Figura 3	– Estrutura molecular do polímero de celulose. Grau de polimerização: GP = $2n + 2$ ; com $n = 1$ , tem-se anidrocelobiose .....	19
Figura 4	– Estruturas sugeridas para a celulose nativa: (a) triclinica- $I_{\alpha}$ e (b) monoclinica- $I_{\beta}$ .....	20
Figura 5	– Da fonte à molécula: detalhes da estrutura da fibra celulósica .....	21
Figura 6	– Esquema de fibras de celulose antes e após hidrólise com ácido sulfúrico .....	23
Figura 7	– Esquema geral das etapas de obtenção dos nanocristais de celulose .....	26
Figura 8	– Processo do pré-tratamento das fibras do tegumento da manga .....	28
Figura 9	– Processo de obtenção de nanocristais de celulose a partir da fibra branqueada .....	31
Figura 10	– Espectros de FTIR da Fibra Bruta (FB), Fibra Pós-Acetosolv (FPA) e Fibra Pós-Branqueamento (FPB) .....	35
Figura 11	– Difractogramas de raios-X da Fibra Bruta (FB) e Fibra Pós-Branqueamento (FPB) .....	37
Figura 12	– Termogramas das fibras brutas e branqueadas e suas respectivas derivadas ...	38
Figura 13	– Imagens de MEV das fibras bruta (a), pós acetosolv (b) e branqueada (c) .....	39
Figura 14	– Espectro de FTIR da lignina .....	41
Figura 15	– Imagens de MET dos NCC (processo 1 – $H_3PO_4$ ) .....	43
Figura 16	– Aspecto dos tratamentos 1, 3 e 5 com combinação de ácidos após hidrólise ..	45
Figura 17	– Imagens de MET dos NCC (processo 2 – $H_2SO_4/HCl$ ) .....	45

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Experimento composto central de base fatorial $2^2$ para hidrólise com ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) .....	30
Tabela 2 – Experimento composto central de base fatorial $2^2$ para hidrólise com combinação de ácidos sulfúrico/clorídrico .....	32
Tabela 3 – Caracterização química da Fibra Bruta (FB) e Fibra Pós-Branqueamento (FPB) .....	34
Tabela 4 – Bandas de vibração e suas respectivas atribuições para FB, FPA e FPB .....	36
Tabela 5 – Bandas de vibração e suas respectivas atribuições da lignina obtida .....	41
Tabela 6 – Resultados de resposta (rendimento com base na FPB e relação de aspecto) para o processo 1 ( $H_3PO_4$ ) .....	42
Tabela 7 – Resultados de resposta (rendimento com base na FPB e relação de aspecto) para o processo 2 ( $H_2SO_4/HCl$ ) .....	44

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATG	Análise Termogravimétrica
ATR	Attenuated total reflection
CEASA	Centrais de Abastecimento do Ceará
DRX	Difração de Raios-X
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
FB	Fibra bruta
FPA	Fibra pós-acetosolv
FPB	Fibra pós-branqueamento
GP	Grau de polimerização
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NCC	Nanocristais de celulose
PIB	Produto Interno Bruto
TAPPI	Technical Association of the Pulp and Paper Industry
UFC	Universidade Federal do Ceará
UV-Vis	Espectrofotometria na região do ultravioleta-visível

## LISTA DE SÍMBOLOS

NaOH	Hidróxido de sódio
H <sub>3</sub> COOH	Ácido acético
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido sulfúrico
HCl	Ácido clorídrico
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Ácido fosfórico
pH	Potencial hidrogeniônico
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Peróxido de hidrogênio
®	Marca Registrada

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	14
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	16
<b>2.1</b>	<b>ESPECÍFICOS</b> .....	16
<b>3</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	17
<b>3.1</b>	<b>MANGA TOMMY ATKINS</b> .....	17
<b>3.2</b>	<b>FIBRA VEGETAL</b> .....	18
<b>3.2.1</b>	<i>Lignina</i> .....	18
<b>3.2.2</b>	<i>Celulose vegetal</i> .....	19
<b>3.2.3</b>	<i>Nanocelulose</i> .....	21
<b>3.2.4</b>	<i>Isolamento dos nanocristais de celulose</i> .....	23
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	25
<b>4.1</b>	<b>MATERIAIS E EQUIPAMENTOS</b> .....	25
<b>4.2</b>	<b>MOAGEM E PENEIRAMENTO</b> .....	25
<b>4.3</b>	<b>PRÉ-TRATAMENTO QUÍMICO DA FIBRA NATURAL</b> .....	25
<b>4.3.1</b>	<i>Polpação acetosolv</i> .....	26
<b>4.3.2</b>	<i>Branqueamento das fibras (FPA)</i> .....	27
<b>4.4</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO DA FIBRA BRUTA E APÓS TRATAMENTO QUÍMICO</b> .....	28
<b>4.4.1</b>	<i>Caracterização química</i> .....	28
<b>4.4.2</b>	<i>Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)</i> .....	29
<b>4.4.3</b>	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i> .....	29
<b>4.4.4</b>	<i>Difração de raios-X (DRX)</i> .....	29
<b>4.4.5</b>	<i>Análise termogravimétrica (ATG)</i> .....	29
<b>4.5</b>	<b>HIDRÓLISES ÁCIDAS</b> .....	30
<b>4.5.1</b>	<i>Hidrólise com ácido fosfórico (Processo 1)</i> .....	30
<b>4.5.2</b>	<i>Hidrólise com combinação de ácidos (Processo 2)</i> .....	31
<b>4.6</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS FINAIS</b> .....	32
<b>4.6.1</b>	<i>Lignina</i> .....	32
<b>4.6.2</b>	<i>Nanocristais de celulose</i> .....	32
<b>4.6.2.1</b>	<i>Rendimento</i> .....	32
<b>4.6.2.2</b>	<i>Microscopia eletrônica de transmissão (MET)</i> .....	33

<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	34
<b>5.1</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS <i>IN NATURA</i> E PRÉ-TRATADAS</b> .....	34
<b>5.2</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS FINAIS</b> .....	40
<b>5.2.1</b>	<i>Lignina</i> .....	40
<b>5.2.2</b>	<i>Nanocristais de celulose</i> .....	41
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	47
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	48

## 1 INTRODUÇÃO

Devido ao crescimento da população mundial, atualmente com cerca de 7,5 bilhões de pessoas (WORLDMETERS, 2016), a maior demanda por produtos de origem primária torna-se necessária. Produtos agrícolas estão entre as maiores exigências devido às necessidades básicas do ser vivente. Em 2015, o setor agrícola foi responsável por quase 15% do Produto Interno Bruto (PIB) brasileiro (CENTRO DE ESTUDOS AVANÇADOS EM ECONOMIA APLICADA, 2015).

De acordo com Sidonio e colaboradores (2013), é preciso processar *commodities* para garantir a supremacia alimentar, gerando um maior valor agregado a esses alimentos processados. Para Gazolla (2013), a característica central da agroindústria se baseia na agregação de valor a matérias-primas. Por outro lado, a quantidade de resíduos agroindustriais descartados cresce com o aumento do processamento.

Sendo assim, outro modo de agregar mais valor aos produtos agrícolas é o processamento de seus resíduos que, além de trazer uma fonte de renda (baseado na Pesquisa e Desenvolvimento), reduz o acúmulo de detritos gerados no meio ambiente e, conseqüentemente, o seu impacto ambiental. Um resíduo descartado em larga escala é o caroço da manga proveniente da grande quantidade de frutas processadas.

No Brasil, a produção dessa fruta em 2015 foi de 977 mil toneladas (SISTEMA IBGE DE RECUPERAÇÃO AUTOMÁTICA, 2016). Mesmo havendo uma queda de produção desde 2012 até o ano de 2015, a manga foi destaque em exportação nos anos de 2014 e 2015 (CENTRO DE ESTUDOS AVANÇADOS EM ECONOMIA APLICADA, 2016). Entre 40 a 60% do processamento da manga são gerados como resíduo (KAUR *et al.*, 2004), que podem ser aproveitados.

O desenvolvimento de materiais biodegradáveis, de fonte renovável e não tóxicos, a partir de resíduo agroindustrial, tem sido proposto por diversos pesquisadores (IOANNIDOU; ZABANIOTOU, 2007; ZULUAGA *et al.*, 2007; HENRIQUE *et al.*, 2013) com interesse em substituir parcialmente produtos derivados de petróleo. Exemplo de materiais como estes são os biopolímeros como a celulose, provenientes da madeira, fibras de semente, fibras liberianas, ervas, animais marinhos, algas, fungos, invertebrados e bactérias.

A celulose tem sido aplicada em diversos setores, como na indústria do papel e têxtil. No entanto, há um interesse crescente em nanocristais de celulose devido às suas propriedades específicas que motivam sua aplicação principalmente como materiais de



reforço em matrizes poliméricas e biocompósitos (SILVA; D'ALMEIDA, 2009; NECHYPORCHUK; BELGACEM; BRAS, 2016).

Isolar nanocristais de celulose resume-se em duas etapas: a primeira consiste no pré-tratamento, que tem por finalidade a remoção parcial ou completa de componentes amorfos da matriz (como lignina e hemicelulose), purificando a celulose; a segunda consiste em tratamento químico controlado, geralmente, hidrólise ácida, ao qual remove a parte amorfa da celulose (BRINCHI *et al.*, 2013).

Silva e D'Almeida (2009) avaliaram o comportamento de nanocristais de celulose através de vários estudos e constataram que as condições de hidrólise interferem nas características de dispersão em sistema aquoso e no tamanho desses materiais. Para isso, foram mencionadas as variáveis: tempo, temperatura, tipo de ácido, concentração do ácido e relação ácido/polpa.

Nessa vertente, o foco deste trabalho foi propor um processo de obtenção de nanocristais de celulose (NCC) provenientes do tegumento do caroço da manga *Tommy Atkins*, com a finalidade de obter melhores características de rigidez em matrizes poliméricas. O estudo foi realizado através de planejamento composto central, variando tipo de ácido, concentração do ácido e tempo de hidrólise. O processo foi otimizado através da avaliação do rendimento e da razão de aspecto. Além disso, teve-se em vista a recuperação de um material presente no tegumento do caroço da manga, a lignina, que também é composto de interesse industrial.

## 2 OBJETIVOS

Otimizar o processo de obtenção de nanocristais de celulose (NCC) a partir do tegumento da manga *Tommy Atkins* por planejamento experimental.

### 2.1 Específicos

- ❖ Recuperar lignina do tegumento fibroso da manga;
- ❖ Investigar o efeito de diferentes condições de hidrólise ácida (ácido fosfórico e combinação de ácidos sulfúrico e clorídrico) nas características de nanocristais de celulose provenientes do tegumento da manga através de planejamento experimental;
- ❖ Determinar a melhor condição de hidrólise ácida para a obtenção de nanocristais de celulose derivados do tegumento fibroso da manga.

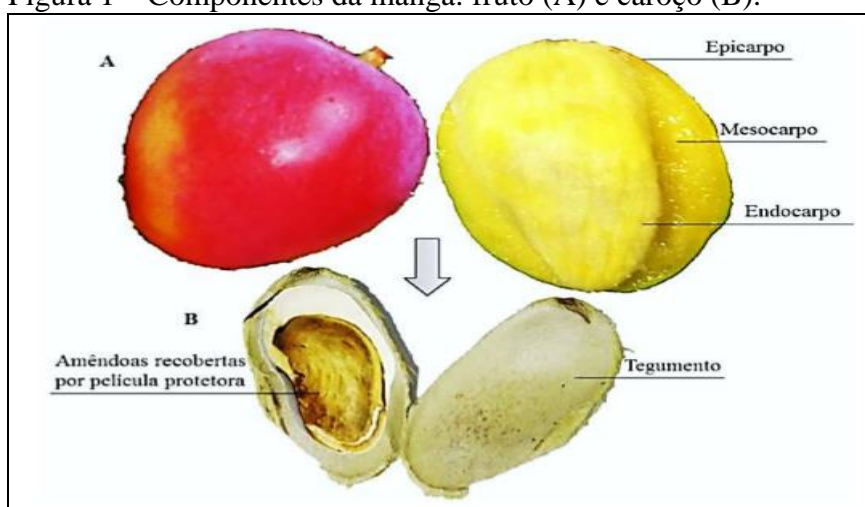
### 3 REVISÃO DE LITERATURA

#### 3.1 Manga *Tommy Atkins*

A manga da variedade *Tommy Atkins*, proveniente da mangueira *Mangifera indica* L., originária da Flórida, Estados Unidos, é a variedade mais produzida no Brasil, pois é cultivada em larga escala na região tropical. O seu peso está em torno de 460 g, tem um formato oval e casca espessa de coloração vermelho-púrpura intensa quando madura (FURLANETO; SOARES; BERTANI, 2015).

Na Figura 1 são apresentados os constituintes da manga, divididos em pericarpo e semente. O pericarpo é composto por: epicarpo (camada mais externa), mesocarpo (polpa, camada comestível) e endocarpo (tegumento que envolve a semente). A semente, por sua vez, é composta por amêndoa (embrião e endosperma) e um envoltório rígido (película que protege a amêndoa) (JUDD *et al.*, 2009 *apud* CORDEIRO, 2013).

Figura 1 – Componentes da manga: fruto (A) e caroço (B).



Fonte: Cordeiro (2013).

Segundo Moharram e Moustafa (1982), o caroço da manga tem em média 25% do peso total do fruto. O endocarpo, a amêndoa e o envoltório representam em torno de 50%, 48% e 2% do caroço da manga, respectivamente. A amêndoa possui como principal componente amido (40 a 50%), além de ácido tânico (12 a 18%) e matéria graxa (6 a 15%) (MEDINA, 1981 *apud* CORDEIRO *et al.*, 2014). Com alto conteúdo de amido, a amêndoa da manga tem sido relatada por diversos autores como fonte alternativa desse polissacarídeo (KAUR *et al.*, 2004; MACHADO *et al.*, 2012; CORDEIRO *et al.*, 2014).

A casca lenhosa do caroço da manga (tegumento) é constituída por fibras lignocelulósicas, formadas por longas cadeias de celulose incorporadas em uma matriz consolidada por outros polímeros, principalmente por lignina e hemicelulose (DUFRESNE; BELGACEM, 2010).

## **3.2 Fibra vegetal**

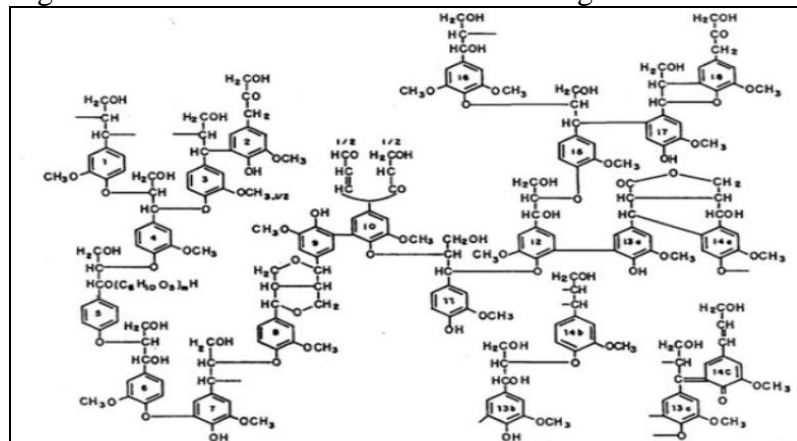
Segundo Satyanarayana, Arizaga e Wypych (2009), as fibras lignocelulósicas tem sido usadas desde a década de 1990, com interesse em substituir parcialmente produtos petrolíferos, reduzindo o impacto ambiental causado por polímeros sintéticos e diminuindo a dependência por tais produtos.

O conhecimento das propriedades e da morfologia desse material contribui para o desenvolvimento de novos materiais, como biocompósitos. As principais fontes de fibras brasileiras são: banana, coco, algodão, juta, abacaxi, rami e sisal (SATYANARAYANA; GUIMARÃES; WYPYCH, 2007). Uma alternativa é o tegumento da manga, resíduo formado por tais fibras vegetais.

### **3.2.1 Lignina**

A lignina tem a função de manter a rigidez da fibra natural, atuando como um cimento entre as celulosas microfibriladas. O processo de biossíntese da lignina resulta em uma macromolécula ramificada derivada de unidades fenilpropanóides, irregularmente repetidas (FIGURA 2), originadas a partir da polimerização desidrogenativa do álcool coniferílico (OLIVEIRA *et al.*, 2001). Este biopolímero tem como aplicações industriais: resinas fenólicas, lignina-epóxi, adesivos, poliolefinas, copolímeros de poliuretano, base de formação de hidrogel, dentre outras (STEWART, 2008).

Figura 2 – Possível estrutura molecular da lignina.



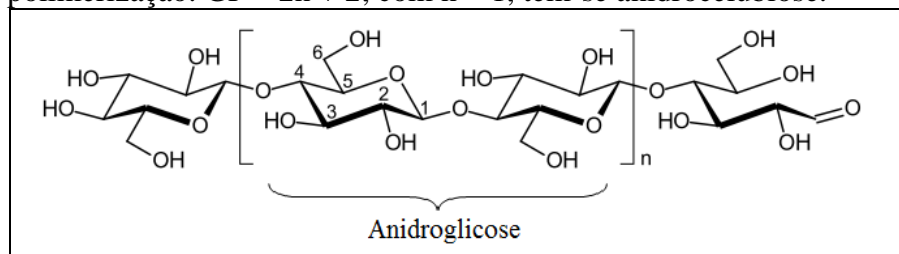
Fonte: Sakakibara (1980) apud Henrique (2014).

### 3.2.2 Celulose vegetal

O termo “celulose” foi usado pela primeira vez em 1839 pelo químico francês Anselme Payen. Ele descreveu um sólido resistente fibroso após tratamento com ácidos e amoníaco em tecidos de plantas. Payen também determinou a fórmula molecular  $C_6H_{10}O_5$ , observando isomerismo com amido (KLEMM *et al.*, 2005). Desde então, a celulose é um composto de interesse industrial, medicinal e na pesquisa.

De modo geral, a celulose é um homopolissacarídeo linear composto por unidades de anidrocetobiose, formadas por duas unidades de anidroglicose, que são moléculas de D-glicopirranose (glicose) interligadas por ligações  $\beta$ -1,4-glicosídicas (FIGURA 3). O número de unidades de anidroglicose expressa o grau de polimerização da celulose (NECHYPORCHUK; BELGACEM; BRAS, 2016).

Figura 3 – Estrutura molecular do polímero de celulose. Grau de polimerização:  $GP = 2n + 2$ ; com  $n = 1$ , tem-se anidrocetobiose.



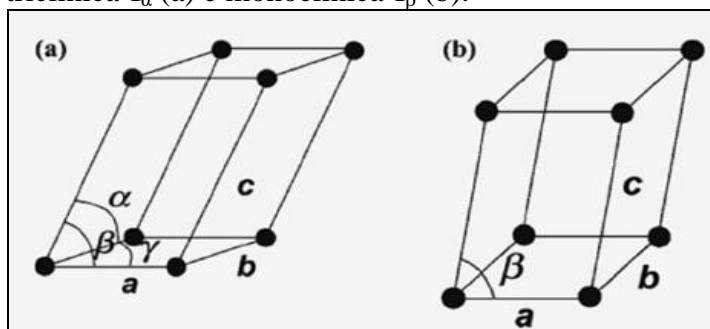
Fonte: Nechyporchuk; Belgagem; Bras (2016) adaptado.

Segundo Brinchi e colaboradores (2013), atualmente, a celulose é o polímero de fonte natural e renovável mais abundante no mundo. Além disso, é considerada uma fonte

quase inesgotável de matéria-prima para a crescente demanda por produtos ecologicamente sustentáveis, biocompatíveis e biodegradáveis. Tendo em vista essas características, o resíduo da manga *Tommy Atkins*, composto de fibras lignocelulósicas é de interesse industrial na produção de nanocristais de celulose.

Assim como todas as estruturas cristalinas, a celulose também é organizada em arranjo geométrico cristalino. Tal arranjo é a menor partícula formada por átomos e que representa toda a região cristalina, são as celas unitárias. Na celulose, as celas unitárias podem ser classificadas em seis tipos, do tipo I (celulose nativa, subdivididas em  $I_\alpha$  e  $I_\beta$ ), II, III<sub>I</sub>, III<sub>II</sub>, IV<sub>I</sub>, e IV<sub>II</sub>. Estes polimorfos de celulose são formados a partir das celuloses nativas, aos quais são encontradas na natureza (SILVA; D'ALMEIDA, 2009). A Figura 4 representa os dois tipos de celulose nativa, triclínica ( $I_\alpha$ ) e monoclínica ( $I_\beta$ ).

Figura 4 – Estruturas sugeridas para a celulose nativa: triclínica- $I_\alpha$  (a) e monoclínica- $I_\beta$  (b).

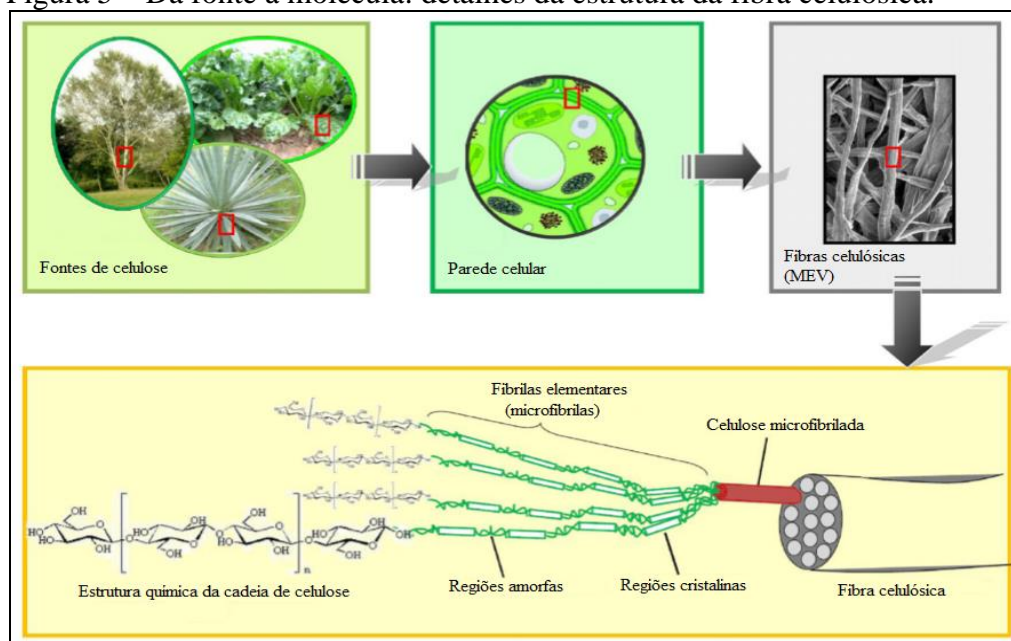


Fonte: Silva; D'Almeida (2009).

Através do processo de mercerização, tratamento com hidróxido de sódio (NaOH), é obtida a celulose II. Dos outros possíveis polimorfos, a celulose II é mais estável e de maior relevância técnica, pois é utilizada para preparar materiais como celofane, rayon (seda artificial) e tencel. A diferença entre este tipo de celulose e o tipo I está na estrutura molecular (posições das ligações de hidrogênio intermolecular) e orientação na cela unitária (HENRIQUE, 2014).

As cadeias de celulose formam unidades de microfibrilas e algumas unidades destas constituem a microfibrila de celulose. Tais estruturas estão organizadas em regiões bem compactadas, chamadas de cristalinas, e regiões desordenadas, chamadas de amorfas. Algumas microfibrilas, juntas, formam uma celulose microfibrilada e algumas desta compõem a fibra celulósica consolidada pelas moléculas de lignina e hemicelulose (FIGURA 5).

Figura 5 – Da fonte à molécula: detalhes da estrutura da fibra celulósica.



Fonte: Lavoine e colaboradores (2012).

“As regiões amorfas são resultados da má formação da estrutura devido à alteração no processo de cristalização.” (SILVA; D’ALMEIDA, 2009, p.35). Ou seja, são considerados defeitos que ocorrem durante a formação das microfibrilas. Já as regiões cristalinas são organizadas em um arranjo geométrico que se repete, através de ligações de hidrogênio, formando assim, a estrutura cristalina.

### 3.2.3 Nanocelulose

De acordo com Klemm e colaboradores (2005), a dimensão lateral (diâmetro) da unidade de microfibrila, microfibrila e celulose microfibrilada está entre 1,5 e 3,5 nm, 10 e 30 nm e na ordem de 100 nm respectivamente, já o comprimento das microfibrilas pode chegar a várias centenas de nanômetros. Os materiais que têm pelo menos uma de suas dimensões em escala nanométrica, mais precisamente entre 1 e 100 nm, são chamados de nanopartículas (NECHYPORCHUK; BELGACEM; BRAS, 2016).

Segundo Sidonio e colaboradores (2013), o estudo da matéria em nanoescala é uma abordagem que pode contribuir para o desenvolvimento de produtos inovadores no complexo agroindustrial. Isso porque a redução do tamanho da partícula altera a interação das forças entre as moléculas de um material, mudando suas características físico-mecânicas. A estrutura ordenada dos nanocristais de celulose confere alta resistência e mudanças em

algumas propriedades, tais como elétrica, óptica, magnética, ferromagnética, dielétrica e de condutividade.

Obter nanocristais de celulose com boas propriedades físico-mecânicas, de alta resistência, é um desafio para muitos pesquisadores. As propriedades, como estabilidade térmica, dimensões, carga de superfície, cristalinidade, estabilidade da suspensão e morfologia são geralmente avaliadas para caracterizar os nanocristais de celulose.

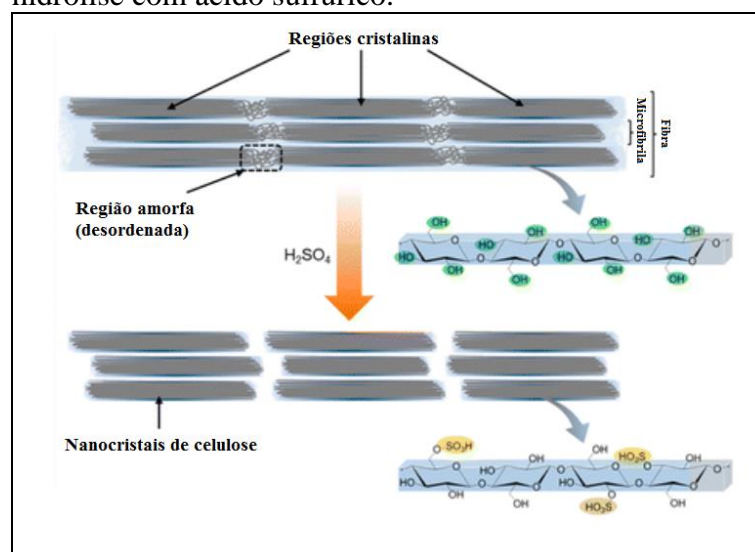
Silva e D'Almeida (2009) relatam que a boa dispersão desses materiais em suspensão e em matrizes poliméricas é resultado desejável para a aplicação como material de reforço mecânico, melhorando a qualidade de um compósito. A alta estabilidade térmica dos nanocristais de celulose permite o seu uso em altas temperaturas, e a alta cristalinidade indica que houve um alto índice de remoção da região amorfa. Estas propriedades são, portanto, desejadas em nanocristais de celulose, melhorando a característica físico-química (estabilidade térmica) e de resistência mecânica (cristalinidade).

A razão de aspecto (L/D), também, é uma medida usada por diversos autores para definir se em uma determinada condição de hidrólise são obtidos nanoestruturas de celulose com propriedades que darão rigidez a compósitos. Elevada razão de aspecto permite um maior contato molecular e, conseqüentemente, um aumento da resistência mecânica, portanto, maior o índice de rigidez (DE SOUZA LIMA; BORSALI, 2004; CAMARERO ESPINOSA *et al.*, 2013; HENRIQUE *et al.*, 2013; SILVÉRIO *et al.*, 2013).

Os nanocristais de celulose, também conhecidos como nanowhiskers de celulose, cristalitos ou cristais de celulose, são assim nomeados, pois a hidrólise ácida degrada a parte amorfa das microfibrilas. A região amorfa é mais susceptível à quebra, pois existem espaços que permitem a penetração do ácido e a possibilidade de reação, restando apenas os domínios cristalinos em escala nanométrica (SILVA; D'ALMEIDA, 2009). A Figura 6 esquematiza como funciona a hidrólise ácida.



Figura 6 – Esquema de fibras de celulose antes e após hidrólise com ácido sulfúrico.



Fonte: Mohan e colaboradores (2015).

### 3.2.4 Isolamento dos nanocristais de celulose

Rånby, Banderet e Sillén (1949) foram os primeiros a isolar nanocristais de celulose pela hidrólise ácida. O ácido sulfúrico é o mais usual para este método, em que grupos sulfato são incorporados na superfície dos cristalitos. Geralmente são obtidos NCC rígidos com diâmetro de 3 a 35 nm e comprimentos de 200 a 500 nm. Porém, a morfologia dependerá da fonte de celulose e do tipo de tratamento.

Existem outras formas de obtenção de nanopartículas derivadas da celulose, através da degradação mecânica, produzindo nanofibrilas de celulose (também chamadas de celulose nanofibrilada, microfibrilada ou nanofibras de celulose). Estas, em comparação com os nanocristais de celulose, tem uma maior dimensão, por não ter uma degradação tão eficiente da região amorfa quanto à degradação química (hidrólise ácida) (NECHYPORCHUK; BELGACEM; BRAS, 2016).

Isolar os nanocristais de celulose consiste, geralmente, em duas etapas: a primeira, um pré-tratamento que reduz a quantidade de polímeros que fazem parte da região amorfa (lignina e hemicelulose), aumentando a fração de região cristalina (alfacelulose); a segunda envolve o processo químico que remove parcialmente ou completamente a região amorfa da própria celulose (BRINCHI *et al.*, 2013). No pré-tratamento, a biomassa é classificada e purificada através de moagem, peneiramento e tratamentos químicos, como polpação organosolv, mercerização e branqueamento.

A polpação acetosolv, descrita por Benar e Schuchardt (1994) garante a recuperação da lignina, pois esta é protonada e solubilizada pelos ácidos clorídrico e acético (HCl/H<sub>3</sub>COOH) e depois precipitada em água. Além de separar a lignina da celulose, na polpação acetosolv, pode-se recuperar o reagente para ser reutilizado. Habibi e colaboradores (2007; 2008) branquearam a fibra de rami com uma solução de NaOH 2% por duas horas, antes de ser hidrolisada.

Segundo Silva e D'Almeida (2009), o ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) é o mais utilizado para isolar os nanocristais de celulose. Nesse tratamento, grupos sulfato são incorporados na superfície dos nanocristais de celulose, conseqüentemente as suspensões apresentam carga de superfície negativa, adquirindo estabilidade de dispersão nas suspensões de nanocelulose. No entanto, esses grupos incorporados na superfície dos compromete a estabilidade térmica da suspensão.

Já o ácido clorídrico (HCl) confere maior estabilidade térmica e menor estabilidade das suspensões dos nanocristais de celulose, por não haver a introdução de grupos de carga parcial negativas em sua superfície. Por esse motivo, trabalhos têm sido propostos utilizando a combinação de ácidos (sulfúrico/clorídrico) com o objetivo de obter nanocristais de celulose com maiores estabilidades térmica e de dispersão (VASCONCELOS, 2015).

Além do ácido sulfúrico, estudos recentes tem se voltado para alternativas de hidrólise, o ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) tem se mostrado promissor, devido à maior estabilidade térmica e à biocompatibilidade do NCC obtido (CAMARERO ESPINOSA *et al.*, 2013; TANG *et al.*, 2015). Outro fator que contribui para o incentivo do uso do ácido fosfórico é o seu menor impacto ambiental, quando comparado com outros ácidos, como o ácido sulfúrico.

Independente do tipo de ácido utilizado, após a hidrólise, há necessidade de retirar o ácido remanescente, para isso são realizados lavagens por centrifugação, seguida de sonicação para dispersar as partículas, diálise da suspensão até o pH neutro e filtração ou liofilização (SILVA; D'ALMEIDA, 2009). A obtenção de nanocristais de celulose a partir do tegumento da semente de manga foi proposta por Cordeiro e colaboradores (2014) realizando mercerização seguida de branqueamento no pré-tratamento e usando ácido sulfúrico 37% v/v (52% m/m) a 45 °C por duas horas na hidrólise.

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 Materiais e equipamentos

As mangas *Tommy Atkins* foram adquiridas na Ceasa, localizada no distrito de Pajuçara, município de Maracanaú, estado do Ceará, Brasil. Pré-tratamento: ácido acético ( $\text{H}_3\text{COOH}$ ; 99,7% m/m), ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ ; 37% m/m) e peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ; 30% m/m) da marca Vetec Química Fina LTDA/Sigma-Aldrich, Duque de Caxias, RJ, Brasil; hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ; 98% m/m) da marca Dinâmica® Química Contemporânea LTDA.

Hidrólises: ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ ; 37% m/m) da marca Merck, Alemanha; ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 95-99% m/m) e ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; 85% m/m) da marca Vetec Química Fina LTDA/Sigma-Aldrich, Duque de Caxias, RJ, Brasil; Membrana de celulose em tubo para diálise da marca Sigma-Aldrich®, com largura de 76 mm, França.

Equipamentos: moinho de facas tipo willye, marca Fortinox, modelo Star FT 80; estufa com circulação de ar, da marca ACBLabor; balança analítica da marca Marte®, modelo AY220 e precisão de 0,0001 g; bomba de vácuo da marca Marconi, modelo MA 057/1; rota-evaporador da marca Buchi® Rotavapor®, modelo R-215; moinho analítico da marca IKA®, modelo A11 basic; agitador mecânico da marca Fisatom Equipamentos científicos LTDA, modelo 713D; centrifuga da marca Hitachi, modelo CR22GIII; sonicador de ponteira da marca Unique.

### 4.2 Moagem e peneiramento

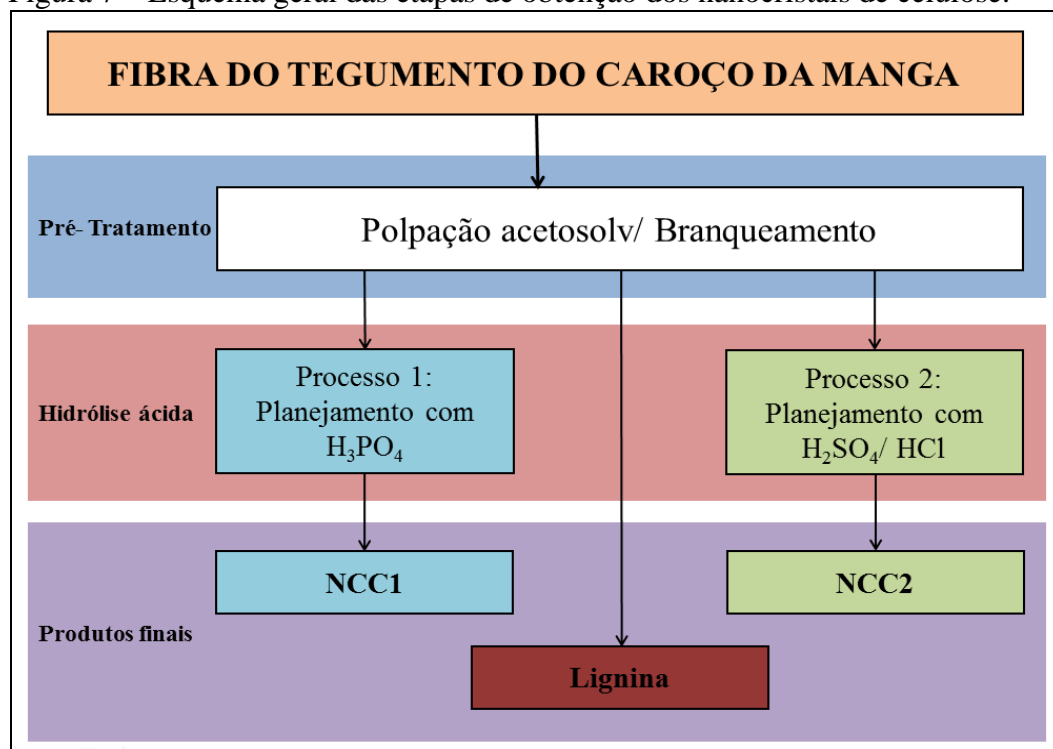
Os caroços da manga *Tommy Atkins*, com diferentes graus de maturação, foram separados do fruto e o tegumento separado da amêndoa com o auxílio de uma faca. Em seguida, os tegumentos foram levados para estufa a 50 °C até peso constante. Depois de secos, foram cortados em pedaços de 2 a 3 cm<sup>2</sup> e moídos em moinho de facas com malha de 10 mesh (abertura de 2 mm) e armazenadas em frasco de vidro identificado.

### 4.3 Pré-tratamento químico da fibra natural

As fibras do tegumento do caroço da manga, depois de moídas, foram submetidas ao processo de pré-tratamento químico (Polpação acetosolv seguida de branqueamento)

seguido de dois processos alternativos de hidrólise da maneira como é esquematizado na Figura 7. A seguir, serão descritos em que consiste cada etapa.

Figura 7 – Esquema geral das etapas de obtenção dos nanocristais de celulose.



Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 4.3.1 Polpação acetosolv

A polpação acetosolv foi baseada na metodologia de Benar e Schuchardt (1994 *apud* SOUZA *et al.*, 2016). Uma solução contendo 93% de ácido acético (m:m), 0,3% de ácido clorídrico (m:m) e o restante de água destilada (solução acetosolv) foi cozida juntamente com 25,0 g de fibra bruta (FB) na proporção fibra:solução de 1:10 (m:v).

A reação ocorreu em um balão de fundo chato por 90 minutos, em banho de óleo mineral, sob agitação magnética constante e em sistema de refluxo. A temperatura do banho foi mantida em torno de 118 °C. Em seguida, foi realizada uma filtração á vácuo (usando papel de filtro de 28 µm) e lavagem do resíduo sólido (fibras pós-acetosolv) com 250 mL de ácido acético P.A. (99,7% m:m) a 80 °C.

O licor negro foi concentrado a pressão reduzida em rota-evaporador, precipitado em água destilada quente (cerca de 1,0 L) na proporção aproximada de 1:10 (licor concentrado: água) em volume e reservado por pelo menos 24 horas. Essa dispersão foi filtrada a vácuo (usando papel de filtro de 8 µm), lavada com água destilada até pH igual ao

da água de lavagem, seco em estufa a 50 °C até peso constante e triturado manualmente, com o auxílio de uma espátula, obtendo-se um pó marrom escuro (lignina).

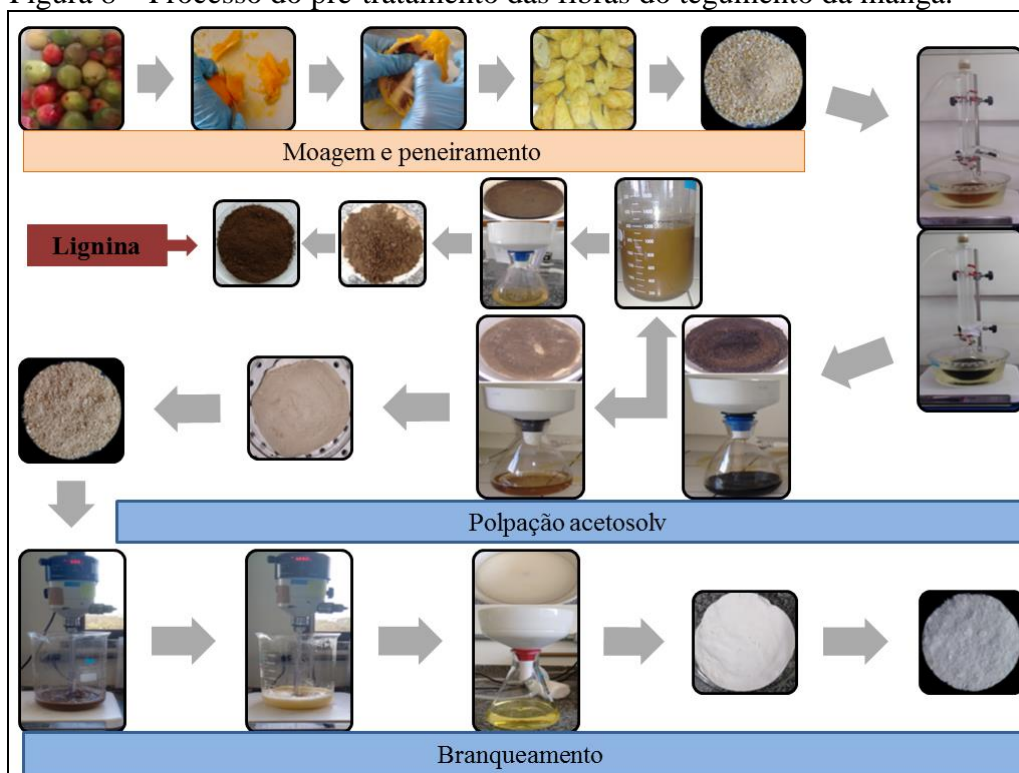
As fibras pós-acetosolv (FPA) foram ainda lavadas com água destilada até pH igual ao pH da água de lavagem e secas em estufa a 50 °C até peso constante. A solução de ácido acético recolhida na destilação foi armazenada para reutilizar em outras extrações. Após secagem das FPA, estas foram trituradas em moinho analítico e armazenadas devidamente identificadas para o posterior uso no branqueamento. Todo esse procedimento foi realizado 6 vezes.

#### **4.3.2 Branqueamento das fibras (FPA)**

Para o branqueamento, uma solução alvejante foi usada na proporção de 1:20:12 (m:v:v) para FPA:NaOH 4% (m:v):H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% (v:v). Primeiramente, foi aquecida a solução de NaOH até 40 °C em um becker, 20,0 g de FPA foram então adicionadas e elevou-se a temperatura para 60 °C. A solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi dividida em duas partes iguais (120 mL), a primeira foi adicionada lentamente ao atingir 60 °C e a segunda parte depois de 60 minutos de reação, permanecendo por mais 90 minutos.

O sistema foi mantido a uma temperatura de 65 °C sob agitação mecânica. As fibras pós-branqueamento (FPB) foram lavadas com água destilada até pH igual ao pH da água de lavagem e secas em estufa a 50 °C até peso constante (PEREIRA *et al.*, 2014). O branqueamento foi realizado 3 vezes. Na Figura 8 é apresentado um esquema geral do processo de pré-tratamento.

Figura 8 – Processo do pré-tratamento das fibras do tegumento da manga.



Fonte: Autor.

#### 4.4 Caracterização da fibra bruta e após tratamento químico

##### 4.4.1 Caracterização química

As fibras brutas e branqueadas foram caracterizadas quanto aos teores de umidade, cinzas, extrativos, holocelulose, alfacelulose, lignina solúvel e insolúvel, pelo menos em duplicata. O teor de umidade foi medido em uma balança de infravermelho da marca Marte®, modelo ID50. Os teores de cinzas, extrativos e lignina insolúvel foram determinados com base nas Normas TAPPI (Technical Association of the Pulp and Paper Industry) T 211 om-02 (2002), T 204 cm-97 (1997) e T 222 om-02 (2006), respectivamente.

O teor de lignina solúvel foi quantificado pela Espectrofotometria na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) usando um espectrofotômetro da marca Shimadzu, modelo UV-2450. Os teores de holocelulose e alfacelulose foram baseados no método descrito por Yokoyama, Kadla, Chang (2002), e o teor de hemicelulose foi quantificado pela diferença entre holocelulose e alfacelulose.

#### ***4.4.2 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)***

Foram obtidos espectros vibracionais na região do infravermelho para as FB, FPA e FPB. As amostras foram analisadas em ATR (Attenuated total reflection) em um espectrômetro da marca Perkin-Elmer, Spectrum One, varredura de 4000  $\text{cm}^{-1}$  a 550  $\text{cm}^{-1}$ . Essa análise foi realizada no Laboratório de Produtos e Tecnologia em Processos (LPT), localizada na Universidade Federal do Ceará (UFC).

#### ***4.4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)***

As FB, FPA e FPB foram metalizadas com ouro pelo metalizador da marca Emitech, modelo K550 e visualizados em microscópio eletrônico de varredura da marca Vega3 Tescan, operando a 15 kV. Essa análise foi realizada no Laboratório de Fitopatologia, localizado na Embrapa Agroindústria Tropical.

#### ***4.4.4 Difração de raios-X (DRX)***

As FB e FPB foram analisadas pelo difratômetro de raios-X da marca Rigaku DMAXB, utilizando radiação de  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) a 40 kV e 40 mA, sob velocidade de  $1^\circ (2\theta) \text{ min}^{-1}$  com um passo de 0,05. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente e no intervalo de ângulos  $2\theta$  de 5 a  $40^\circ$ . A cristalinidade foi calculada a partir da equação 1 segundo Segal e colaboradores (1959).

$$I_{CR} = \frac{I_{200} - I_{AM}}{I_{200}} \times 100\% \quad (1)$$

onde  $I_{CR}$  é o índice de cristalinidade,  $I_{200}$  é a intensidade máxima no plano cristalino em  $2\theta = 22,5^\circ$ ; e  $I_{AM}$  corresponde a menor altura entre os picos 200 e 110 em  $2\theta \sim 17^\circ$  e  $18^\circ$ , que representa o material amorfo. As análises de DRX foram realizadas no Laboratório de Raios-X do Departamento de Física, localizado na UFC.

#### ***4.4.5 Análise termogravimétrica (ATG)***

A análise termogravimétrica foi realizada para avaliar a estabilidade térmica das fibras celulósicas. As curvas termogravimétricas foram obtidas em um equipamento da marca

Perkin Elmer, modelo STA 6000, conduzidas sob atmosfera de Ar sintético (fluxo de 50 cm<sup>3</sup>/min), com taxa de aquecimento de 20°C/min em uma faixa de temperatura entre 25-600°C. Utilizou-se cadinho de Pt com aproximadamente 5 mg de amostra.

## 4.5 Hidrólises ácidas

### 4.5.1 Hidrólise com ácido fosfórico (Processo 1)

Baseado na metodologia descrita por Cranston e Gray (2006). Foi realizado um planejamento composto central de base fatorial 2<sup>2</sup> com  $\alpha = \sqrt{2}$  e um total de 11 experimentos, sendo avaliadas as variáveis de concentração de ácido fosfórico e tempo, como é mostrado na Tabela 1. Para cada tratamento, utilizou-se o volume necessário para alcançar, por diluição, as concentrações de ácido indicadas na Tabela 1, a partir de ácido fosfórico concentrado.

Tabela 1 – Experimento composto central de base fatorial 2<sup>2</sup> para hidrólise com ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>).

Tratamento	Variáveis independentes			
	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>		Tempo	
	Codificada	Real (M)	Codificado	Real (min.)
<b>1</b>	-1	8,6	-1	39
<b>2</b>	1	11,4	-1	39
<b>3</b>	-1	8,6	1	81
<b>4</b>	1	11,4	1	81
<b>5</b>	$-\sqrt{2}$	8,0	0	60
<b>6</b>	$\sqrt{2}$	12,0	0	60
<b>7</b>	0	10,0	$-\sqrt{2}$	30
<b>8</b>	0	10,0	$\sqrt{2}$	90
<b>9</b>	0	10,0	0	60
<b>10</b>	0	10,0	0	60
<b>11</b>	0	10,0	0	60

Fonte: elaborada pelo autor.

A solução, na proporção de 1:20 de FPB:solução (m/v), foi colocada em um balão de fundo redondo e mantida sob agitação magnética e aquecimento em banho de óleo mineral. Ao atingir a temperatura de 45 °C, 1,0 g de FPB foi adicionada e a temperatura foi controlada e mantida (em torno de 45 °C) até o tempo determinado pelo delineamento (TABELA 1).

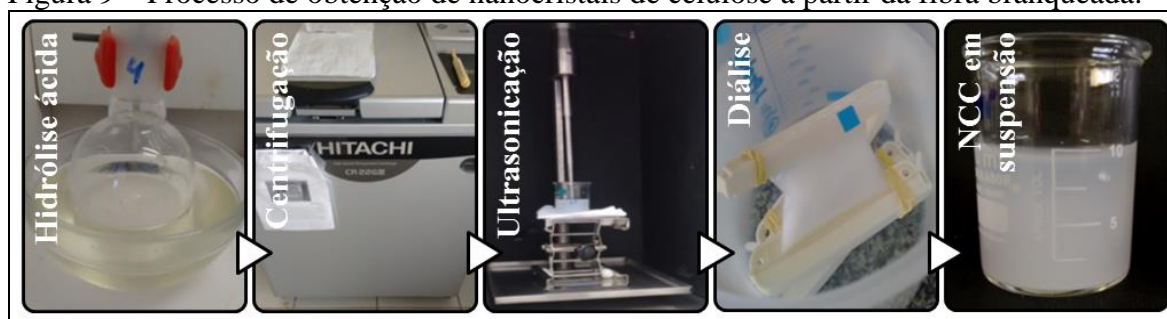
A reação foi parada com adição de água deionizada gelada na proporção 1:5 (v/v) de solução:água. Todo o conteúdo foi levado para a centrifugação nas seguintes condições: 12500 rpm, 4 °C, por 15 minutos. O sobrenadante foi descartado, adicionou-se mais água



deionizada e o resíduo novamente foi centrifugado nas mesmas condições por mais 4 vezes até atingir pH próximo de 5.

O precipitado final em suspensão foi sonificado 3 vezes em ultrassonicador de ponteira na potência de 300 W por 2 minutos e com intervalo de agitação manual de 1 minuto. A solução obtida foi submetida à diálise em uma membrana de troca iônica submersas em água destilada, trocadas 2 vezes por dia até pH ~6,5. Em seguida a solução foi armazenada sob refrigeração (~4 °C). Na Figura 9 é apresentado o processo de obtenção de NCC a partir da fibra branqueada.

Figura 9 – Processo de obtenção de nanocristais de celulose a partir da fibra branqueada.



Fonte: Autor.

#### 4.5.2 Hidrólise com combinação de ácidos (Processo 2)

Foi realizado um planejamento composto central de base fatorial  $2^2$  com  $\alpha = \sqrt{2}$  e um total de 11 experimentos, sendo avaliadas as variáveis de grau de substituição de solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  60% v/v por solução de HCl 24,5% v/v e tempo, gerando as condições mostradas na Tabela 2. Foram preparadas 500 mL de uma solução 60% (v/v) de ácido sulfúrico e 250 mL de uma solução 24,5% (v/v) de ácido clorídrico a partir de seus respectivos reagentes concentrados. De cada solução, utilizou-se o volume necessário para alcançar o grau de substituição indicado na Tabela 2 para cada tratamento de hidrólise. O procedimento descrito no processo 1 foi repetido (seção 4.5.1).

Tabela 2 – Experimento composto central de base fatorial  $2^2$  para hidrólise com combinação de ácidos sulfúrico/clorídrico.

Tratamento	Variáveis independentes			
	Grau de substituição de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> por HCl		Tempo (min.)	
	Codificada	Real (%)	Codificado	Real (min.)
1	-1	7,27	-1	39
2	1	42,73	-1	39
3	-1	7,27	1	81
4	1	42,73	1	81
5	$-\sqrt{2}$	0,00	0	60
6	$\sqrt{2}$	50,00	0	60
7	0	25,00	$-\sqrt{2}$	30
8	0	25,00	$\sqrt{2}$	90
9	0	25,00	0	60
10	0	25,00	0	60
11	0	25,00	0	60

Fonte: elaborada pelo autor.

## 4.6 Caracterização dos produtos finais

### 4.6.1 Lignina

O rendimento da lignina foi calculado, com base no conteúdo de lignina inicialmente presente na fibra bruta, através da equação 2. A pureza da lignina foi medida com base no teor de lignina do material obtido, conforme a seção 4.4.1. A lignina também foi caracterizada por FTIR, conforme descrito na seção 4.4.2.

$$R_{RL} = \frac{m_{lig} \times TL_{lig}\%}{m_{FB} \times TL_{FB}\%} \times 100\% \quad (2)$$

onde  $R_{RL}$  é o rendimento de lignina removido,  $m_{lig}$  é a massa de lignina obtida após a polpação acetosolv,  $TL_{lig}\%$  é a pureza da lignina obtida,  $m_{FB}$  é a massa da fibra bruta inicial e  $TL_{FB}\%$  é o teor de lignina na fibra bruta (item 4.4.1).

### 4.6.2 Nanocristais de celulose

#### 4.6.2.1 Rendimento

O rendimento de nanocelulose foi calculado com base no conteúdo de fibra branqueada, a partir da técnica descrita por Lu e outros (2014). O volume final da suspensão

foi medido ( $V_T$ ) e certa quantidade deste volume ( $V_a$ ) foi seca em balança de infravermelho, obteve-se a massa dos NCC ( $m_{NCC}$ ) nesse determinado volume. A análise foi realizada pelo menos em duplicata. Pela equação 3, obteve-se o rendimento de cada hidrólise.

$$R_{NCC} = \frac{m_{NCC} \times V_T}{m_{FPB} \times V_a} \times 100\% \quad (3)$$

onde  $V_T$  é o volume total após diálise,  $V_a$  e  $m_{NCC}$  são volume e massa dos NCC medido na análise de infravermelho, e  $m_{FPB}$  é a massa da fibra branqueada usada em cada hidrólise.

#### 4.6.2.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A morfologia dos nanocristais de celulose foi visualizada em microscópio eletrônico da marca Vega3 Tescan, adaptado para MET, operando a 30 kV. Foram preparadas soluções diluídas de cada tratamento e uma gota foi pingada, com auxílio de uma pipeta, em uma placa de cobre (grid) de 300 mesh. A gota permaneceu na placa por 3 minutos em seguida foi drenado com um papel de filtro.

Em sequência, uma gota de uma solução 1% (m/v) de ácido fosfotúngstico foi inserida, permanecendo por 4 minutos. O ácido foi drenado e após 24 horas de secagem o material foi visualizado. Foram realizadas medições do comprimento e diâmetro de 50 nanocristais de celulose para todos os tratamentos do processo 1, e 25 para o processo 2 utilizando o software Gimp 2.8.18 e calculado a razão L/D.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização das fibras *in natura* e pré-tratadas

Na Tabela 3 estão apresentados os resultados da caracterização química das fibras *in natura* e branqueada. O objetivo do pré-tratamento é diminuir o teor de lignina, hemicelulose e extrativos que compõem a parte amorfa do material, aos quais reduzem a sua cristalinidade. Pode-se observar que houve um aumento no teor de holocelulose, tanto para a alfacelulose quanto para a hemicelulose e um decréscimo de lignina, extrativos e cinzas (de 97,2, 69,8 e 57,5%, respectivamente) após o pré-tratamento.

Tabela 3 – Caracterização química da Fibra Bruta (FB) e Fibra Pós-Branqueamento (FPB).

Parâmetro		FB (%)	FPB (%)
Umidade		6,54	5,18
Cinzas		0,87	0,37
Extrativos		15,16	4,58
Holocelulose	Alfacelulose	43,58	57,77
	Hemicelulose	20,99	31,35
Lignina	Insolúvel	15,13	0,34
	Solúvel	1,11	0,11

Fonte: elaborada pelo autor.

Esses resultados confirmam que a polpação acetosolv e o branqueamento foram eficientes para o propósito de diminuir, principalmente a quantidade de lignina e conseqüentemente a região amorfa. A redução de extrativos indica que houve uma remoção de componentes estruturais da parede celular vegetal, que podem ser ácidos ou ésteres graxos, álcoois de cadeia longa, ceras, resinas, esteroides, óleos voláteis, terpenos, alcaloides, dentre outros (MORAIS; ROSA; MARCONCINI, 2010). Assim como a lignina, esses componentes fazem parte da região amorfa.

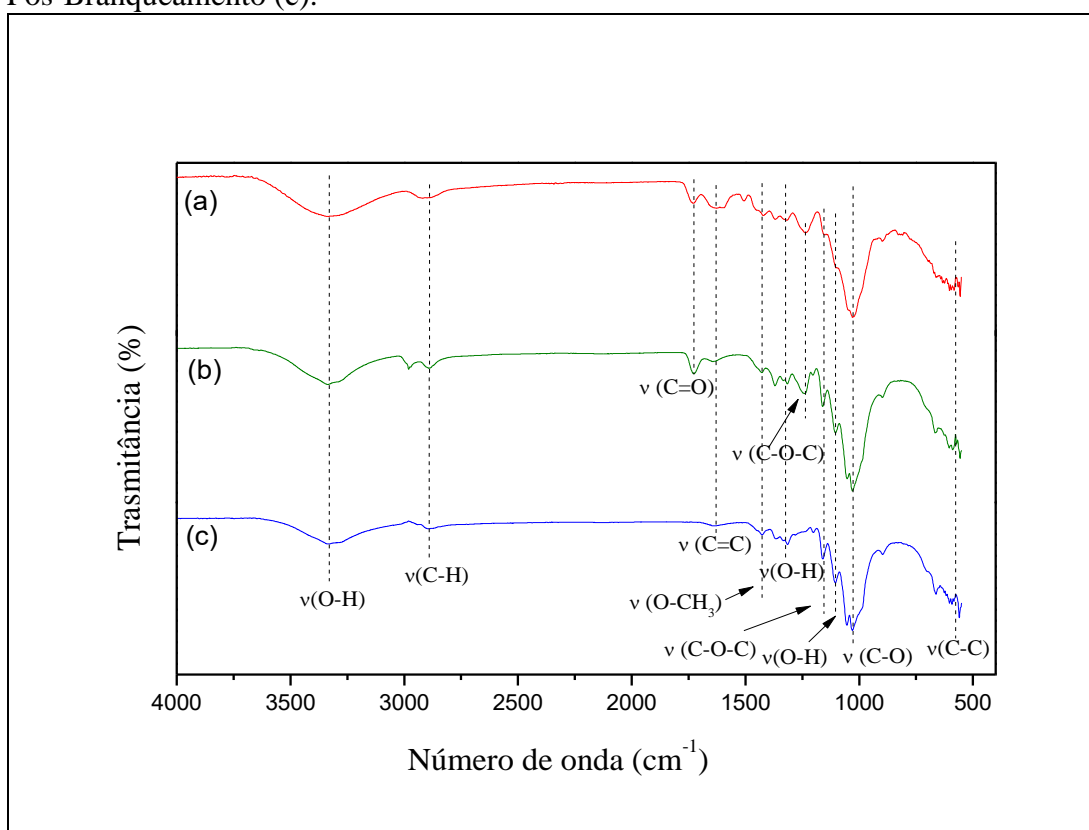
Cordeiro e colaboradores (2014) realizaram o processo de mercerização seguido de dois branqueamentos na fibra do tegumento da manga. Como resultado, foi obtido um aumento de 35% da taxa de alfacelulose e uma redução de quase 70% da taxa de hemicelulose. Enquanto que, no presente trabalho, a polpação acetosolv seguida de branqueamento resultou em um aumento do teor de alfacelulose de 32,6% e um aumento de 49,4% no teor de hemicelulose (total de 38,0% de aumento do teor de holocelulose).

Portanto, a mercerização mostrou melhores resultados, com redução considerável no teor de hemicelulose, porém com a desvantagem da não recuperação da lignina. Além disso, esses resultados também se devem provavelmente ao segundo branqueamento realizado por Cordeiro e colaboradores (2014).

O rendimento da fibra branqueada, com base no conteúdo de fibra bruta, foi de 43,25%. Pode ser considerado um alto rendimento quando comparado com o trabalho de Henrique e colaboradores (2013), que obtiveram 29% de rendimento após a mercerização e branqueamento na fibra do tegumento da manga.

A eficiência do pré-tratamento na fibra também foi confirmada pela espectroscopia vibracional na região do infravermelho, ao qual indicou mudanças nas bandas de absorção após o tratamento químico. Na Figura 10 são apresentados os espectros de FTIR para as fibras naturais (FB) e após os dois tratamentos (FPB e FPA).

Figura 10 – Espectros de FTIR da Fibra Bruta (a), Fibra Pós-Acetosolv (b) e Fibra Pós-Branqueamento (c).



Fonte: Autor.

Nos três espectros, as bandas em 3645-3033, 2888, 1024 e 700-400  $\text{cm}^{-1}$  referem-se aos respectivos estiramentos: O-H, C-H, C-O, e C-C, característicos da celulose (alfacelulose e hemicelulose). A banda em 1428  $\text{cm}^{-1}$ , também presente nos três espectros, é

referente ao grupo O-CH<sub>3</sub>, resultante das moléculas de hemicelulose e lignina, confirmando a presença de hemicelulose na FPB, verificada na análise química.

Bandas em 1728/1508, 1633 e 1236 cm<sup>-1</sup> correspondem aos estiramentos C=O, C=C (do anel aromático) e C-O-C (do grupo guaiacil), aos quais decrescem em intensidade ou até desaparecem nos espectros das fibras após tratamentos. Essas bandas são características dos grupos químicos funcionais presentes na molécula da lignina mostrada na Figura 2.

A banda em 1508 cm<sup>-1</sup> (C=O) encontra-se presente apenas na fibra natural indicando que a maior redução do teor de lignina foi após a polpação acetosolv. As bandas em 1728 e 1236 cm<sup>-1</sup> (C=O e C-O-C) estão ausentes apenas na fibra branqueada, mostrando que a lignina remanescente foi removida no branqueamento da polpa de celulose. Resultados similares a estes foram obtidos por Cordeiro e colaboradores (2014).

Já as bandas em 1324, 1156/1052 e 1105 cm<sup>-1</sup>, relativo aos estiramentos O-H, C-O-C (do anel piranose) e O-H (ligado a um carbono), respectivamente, sofrem um aumento de intensidade nos espectros das FPA e FPB. Estas bandas são características da celulose, como é verificado pela sua estrutura molecular (FIGURA 3) (YANG *et al.*, 2006, 2007; HENRIQUE *et al.*, 2013). Portanto, pelos espectros de FTIR, conclui-se que, de fato, houve remoção da lignina e aumento dos polissacarídeos. A Tabela 4 resume as atribuições das bandas encontradas nas fibras brutas e tratadas.

Tabela 4 – Bandas de vibração e suas respectivas atribuições para FB, FPA e FPB.

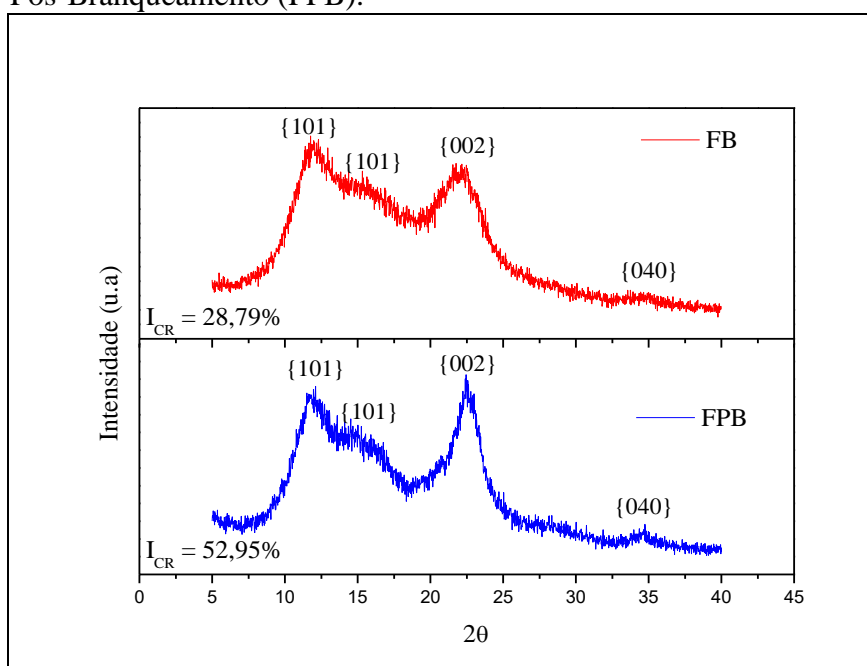
Banda	Bandas dos espectros das...	Atribuição	Grupos funcionais	Referência
3645-3033	FB/FPA/FPB	O-H	Ácido, metanol	(YANG <i>et al.</i> , 2006)
2888	FB/FPA/FPB	C-H	Alquil, alifático, aromático	(YANG <i>et al.</i> , 2007)
1728 e 1508	FB/FPA ↓ e FB	C=O	Cetona, carbonil	(HENRIQUE <i>et al.</i> , 2013)
1633	FB/FPA/FPB ↓	C=C	Anel aromático	(YANG <i>et al.</i> , 2007)
1428	FB/FPA/FPB	O-CH <sub>3</sub>	Metoxila	(YANG <i>et al.</i> , 2007)
1324	FB/FPA/FPB ↑	O-H	Hidroxila	(YANG <i>et al.</i> , 2006)
1236	FB/FPA ↓	C-O-C	Aril-alquil éter	(HENRIQUE <i>et al.</i> , 2013)
1156 e 1052	FPA/FPB ↑	C-O-C	Anel piranose	(YANG <i>et al.</i> , 2007)
1105	FB/FPA/FPB ↑	O-H	C-OH	(YANG <i>et al.</i> , 2007)
1024	FB/FPA/FPB	C-O	C-OH (etanol)	(YANG <i>et al.</i> , 2007)
900-700	FB/FPA/FPB	C-H	Hidrogênios aromáticos	(YANG <i>et al.</i> , 2007)
700-400	FB/FPA/FPB	C-C		(YANG <i>et al.</i> , 2007)

As setas ↓ e ↑ indicam que a intensidade das bandas decresce e cresce, respectivamente, após tratamentos.

Fonte: elaborada pelo autor.

Outra técnica usada para verificar o grau de remoção da região amorfa é a difração de raios-X (DRX), pela qual foi possível quantificar a fração cristalina, antes e após o pré-tratamento. Na Figura 11, são apresentados os difratogramas das FB e FPB, ambos característicos de materiais semicristalinos. Além disso, os picos e planos cristalográficos identificados são compatíveis com a literatura (FORD *et al.*, 2010).

Figura 11 – Difratogramas de raios-X da Fibra Bruta (FB) e Fibra Pós-Branqueamento (FPB).



Fonte: Autor.

A predominância de domínios cristalinos típicos de celulose do tipo I foi verificada pela presença de picos em  $2\theta \sim 15^\circ$ , plano  $\{101\}$ ;  $22,5^\circ$ , plano  $\{002\}$  e  $34,5^\circ$ , plano  $\{040\}$ , estes últimos com uma maior intensidade na FPB, contribuindo diretamente para o aumento da cristalinidade. Há também a presença de picos típicos de celulose tipo II em  $2\theta \sim 12^\circ$ , plano  $\{101\}$  e  $34,5^\circ$ , plano  $\{040\}$  (HENRIQUE *et al.*, 2013).

A partir dos difratogramas de raios-X pôde-se calcular o índice de cristalinidade das fibras bruta e branqueada pela equação 1 (seção 4.4.4), resultando em 28,8 e 52,9% de cristalinidade para as fibras *in natura* e branqueada, respectivamente. Como foi observado na caracterização química, principalmente a remoção da lignina e o consequente aumento da alfacelulose contribuíram para o aumento de 83,9% do índice de cristalinidade da fibra após os tratamentos químicos.

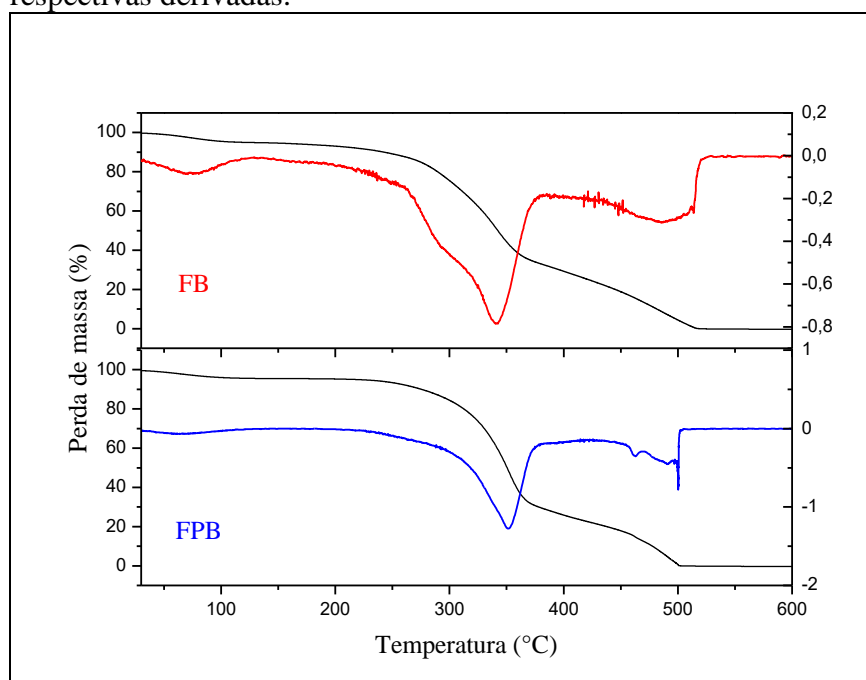
Analisando os difratogramas, também foi possível observar um aumento nas intensidades relativas dos picos de difração das regiões características de celulose em função

do pré-tratamento. Esse aumento de intensidade está relacionado com a maior exposição das estruturas de celulose, o que reflete diretamente no aumento da cristalinidade das fibras.

O mesmo perfil do difratograma da fibra natural foi obtido por Cordeiro e colaboradores (2014), mas para a fibra branqueada (após o processo de mercerização) a intensidade dos domínios típicos da celulose I foi maior, indicando um maior índice de cristalinidade (de 69,8). Esse resultado corroborou com a caracterização química obtida por Cordeiro e colaboradores (2014), confirmando a maior remoção de conteúdo amorfo (de hemicelulose) quando comparado com o presente trabalho.

A estabilidade térmica para as fibras naturais e tratadas foi estudada através de análise termogravimétrica (FIGURA 12), sendo possível identificar o número de eventos térmicos, bem como a perda de massa, envolvidos durante o processo de degradação. As amostras apresentaram uma progressiva perda de massa em temperatura de até 120 °C referente à umidade da amostra (PEREIRA *et al.*, 2014).

Figura 12 – Termogramas das fibras brutas e branqueadas e suas respectivas derivadas.



Fonte: Autor.

Os termogramas de TG/DTG da decomposição dos materiais lignocelulósicos presentes nas fibras naturais e após tratamento químico apresentaram dois eventos de decomposição térmica. O primeiro evento térmico ocorreu na faixa de temperatura de 200-380 °C e 276-380 °C com perda de massa de 61 e 65% para as FB e FPB, respectivamente. Essa perda deve-se à clivagem das ligações glicosídicas das cadeias de celulose e à



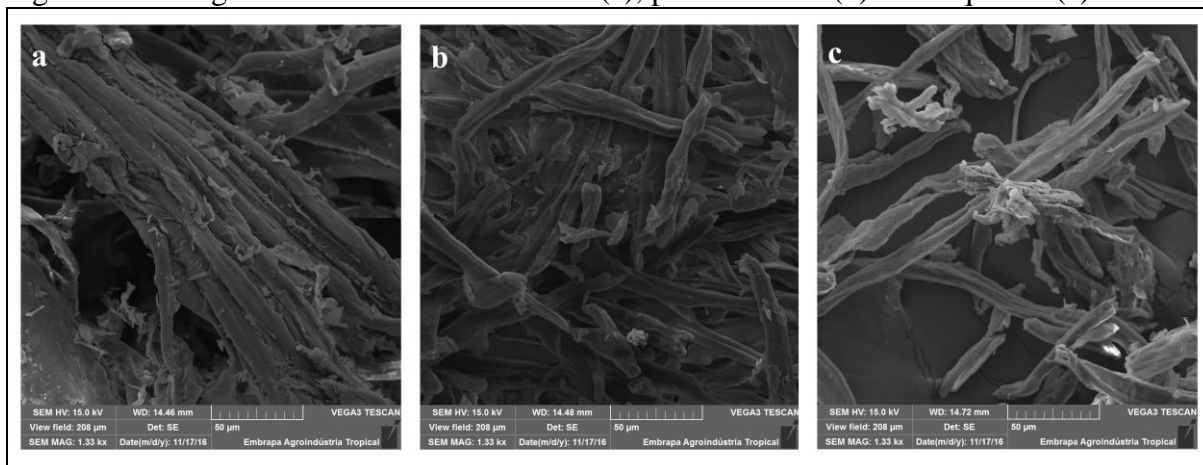
despolimerização de hemicelulose, este em menor temperatura, observado como um “ombro” no termograma da FB (YANG *et al.*, 2007; CORDEIRO *et al.*, 2014; YINGKAMHAENG; SUKYAI, 2014).

Segundo Carrier e colaboradores (2011), as degradações da hemicelulose, alfacelulose e lignina estão na faixa de temperatura de 200-300 °C, 250-350 °C e 200-500 °C, respectivamente. Assim, alfa e hemicelulose se intercalam e a lignina degrada-se até o segundo evento térmico, que ocorreu em 515 °C para FB e 500 °C para FPB, respectivamente. Isso acontece devido aos seus anéis aromáticos e ramificações que leva a lenta degradação em uma grande faixa de temperatura (YINGKAMHAENG; SUKYAI, 2014).

Portanto, verificou-se que houve a remoção de conteúdo amorfo (hemicelulose e extrativos) após o pré-tratamento, devido a não visualização do “ombro” no termograma da FPB em uma faixa mais baixa de temperatura. Observou-se também a remoção de lignina, devido à menor perda de massa verificada no segundo evento térmico e aumento do teor de holocelulose, através do aumento da perda de massa do primeiro evento térmico, já confirmados pelas análises químicas e DRX.

Na Figura 13 é apresentada a morfologia das FB, FPA e FPB. A Figura 13a ilustra o perfil superficial das fibras naturais moídas. Estas apresentam superfícies recobertas com resíduos e ceras vegetais, estruturas fibrilares sem cavidade e emaranhadas. Nas Figuras 13b e 13c as fibras aparentam-se mais limpas e com um maior espaçamento interfibrilar, evidenciado por um maior grau de lixiviação da camada superficial da fibra. Isso pode ser atribuído à remoção parcial dos componentes não celulósicos, como extrativos e lignina, sendo esta responsável pela união das fibras celulósicas.

Figura 13 – Imagens de MEV das fibras bruta (a), pós acetosolv (b) e branqueada (c).



Fonte: Autor.

Da mesma forma, aconteceu no processo de mercerização seguida de branqueamento (CORDEIRO *et al.*, 2014), que pelas imagens de MET pôde-se observar a parcial remoção de componentes amorfos (lignina e hemicelulose). No entanto, não foi identificada a quebra da fibra como a do presente trabalho. Esse fator pode influenciar diretamente na hidrólise ácida, pois, quanto menor o tamanho das fibras, mais fácil é o acesso do ácido às regiões amorfas.

Estes resultados condizem com o que foi analisado pelas técnicas de FTIR, DRX, ATG e análises químicas, em que o tratamento químico promoveu modificações na superfície da fibra pela remoção parcial de seus constituintes amorfos. A remoção de lignina e extrativos ocorreu através de reações de protonação das hidroxilas presentes em suas estruturas, que estão mais expostas do que as estruturas de cadeias de celulose, acarretando na redução dos constituintes amorfos das fibras, no espaçamento interfibrilar e no aumento da fração cristalina. Como já foi mencionado, esse aspecto mais limpo é esperado e desejável, pois facilita o acesso do ácido à celulose, melhorando a eficiência da hidrólise.

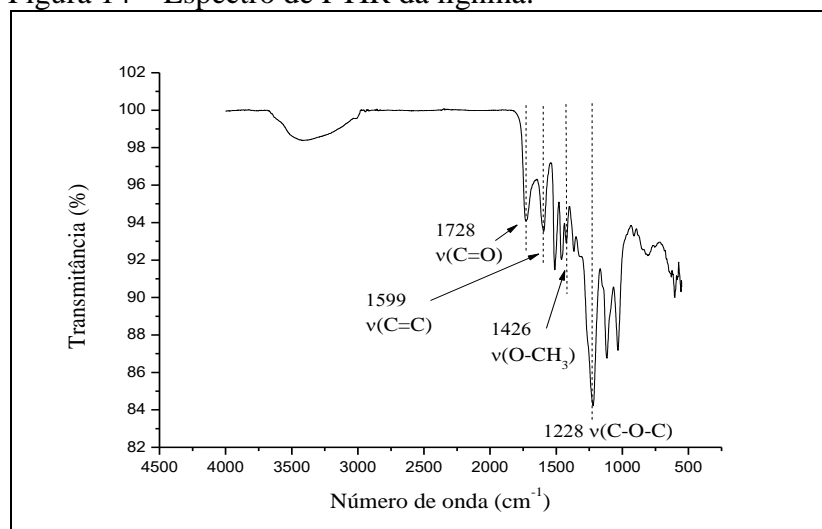
## **5.2 Caracterização dos produtos finais**

### **5.2.1 Lignina**

O rendimento da lignina recuperada pela polpação acetosolv foi calculado pela equação 2 resultando em 99,03% e com uma pureza de 88,95%. Logo, a polpação acetosolv é um procedimento bastante indicado para recuperar lignina com alto rendimento e elevada pureza. Ressalta-se que é um processo com baixo custo relativo de reagente, já que a solução acetosolv pode ser reutilizada.

O espectro da lignina (FIGURA 14) apresenta bandas características desse material. Nota-se que as bandas que foram reduzidas nos espectros das fibras tratadas são as mesmas que aparecem no espectro da lignina. As principais bandas estão em 1728, 1599, 1426 e 1228  $\text{cm}^{-1}$  que representam os estiramentos C=O, C=C (anel aromático), O-CH<sub>3</sub> e C-O-C (grupo guaiacil) (YANG *et al.*, 2007).

Figura 14 – Espectro de FTIR da lignina.



Fonte: Autor.

Segundo Araújo e colaboradores (2016) quanto maior a quantidade de unidades de grupos guaiacil presente na lignina, maior é a resistência térmica do material. Estas unidades possuem um carbono disponível no anel aromático para realizar ligações entre os carbonos, resultando em um maior grau de polimerização, conseqüentemente maior energia será requerida para a sua quebra e maior a resistência à degradação térmica. A Tabela 5 resume as atribuições referentes às bandas presentes no espectro de FTIR da lignina.

Tabela 5 – Bandas de vibração e suas respectivas atribuições da lignina obtida.












Banda	Atribuição	Grupos funcionais	Referência
3684-2978	O-H	Ácido, metanol	(YANG <i>et al.</i> , 2006)
1728	C=O	Cetona, carbonil	(HENRIQUE <i>et al.</i> , 2013)
1599	C=C	Anel aromático	(YANG <i>et al.</i> , 2007)
1461	C-H	De grupos metila	(OLIVEIRA <i>et al.</i> , 2001)
1426	O-CH <sub>3</sub>	Metoxila	(YANG <i>et al.</i> , 2007)
1366	O-H	Hidroxila	(YANG <i>et al.</i> , 2006)
1228	C-O-C	Aril-alquil éter	(HENRIQUE <i>et al.</i> , 2013)
1116	O-H	C-OH (etanol)	(YANG <i>et al.</i> , 2007)
1036	C-O	C-OH	(YANG <i>et al.</i> , 2007)
700-900	C-H	Hidrogênios aromáticos	(YANG <i>et al.</i> , 2007)
700-400	C-C		(YANG <i>et al.</i> , 2007)

Fonte: elaborada pelo autor.

### 5.2.2 Nanocristais de celulose

A Tabela 6 resume os resultados obtidos através do processo 1. Em todos os tratamentos com ácido fosfórico, pôde-se observar uma suspensão com aspecto esbranquiçado, característico de nanocristais em suspensão, e uma fração decantada. Como os NCC permanecem em suspensão, o material decantado pode ser atribuído a uma fração não totalmente hidrolisada, constituída, possivelmente por celulose não nanométrica (micro e/ou submicrométrica). Condições mais severas (maiores temperatura, concentração de ácido e/ou tempo de hidrólise) resultariam em hidrólise mais eficiente, reduzindo a quantidade de conteúdo decantado.

Tabela 6 – Resultados de resposta (rendimento com base na FPB e razão de aspecto) para o processo 1 ( $H_3PO_4$ ).

<b>Tratamento (<math>H_3PO_4</math>)</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
						
<b>Concentração de ácido (<math>mol.L^{-1}</math>)</b>	8,6	11,4	8,6	11,4	8,0	12,0
<b>Tempo (min)</b>	39	39	81	81	60	60
<b>Rendimento (%)</b>	87,79	83,41	82,72	74,60	83,34	85,05
<b>Comprimento (nm)</b>	900,53 ± 102,79	717,97 ± 91,50	808,57 ± 119,14	845,91 ± 168,45	762,80 ± 96,87	591,86 ± 140,32
<b>Diâmetro (nm)</b>	25,62 ± 1,57	27,22 ± 2,16	44,96 ± 5,82	36,03 ± 2,82	39,17 ± 6,32	28,15 ± 4,70
<b>L/D</b>	35,14	26,38	17,99*	23,48	19,48	21,03
<b>Tratamento (<math>H_3PO_4</math>)</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	
						
<b>Concentração de ácido (<math>mol.L^{-1}</math>)</b>	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	
<b>Tempo (min)</b>	30	90	60	60	60	
<b>Rendimento (%)</b>	82,31	89,46	80,48	89,44	93,57	
<b>Comprimento (nm)</b>	497,84 ± 62,45	589,43 ± 72,17	998,66 ± 168,75	673,22 ± 117,77	859,98 ± 174,98	
<b>Diâmetro (nm)</b>	24,64 ± 2,31	24,29 ± 2,17	30,23 ± 1,97	25,65 ± 3,99	23,46 ± 3,39	
<b>L/D</b>	20,21	24,26	33,03	26,25	36,66*	

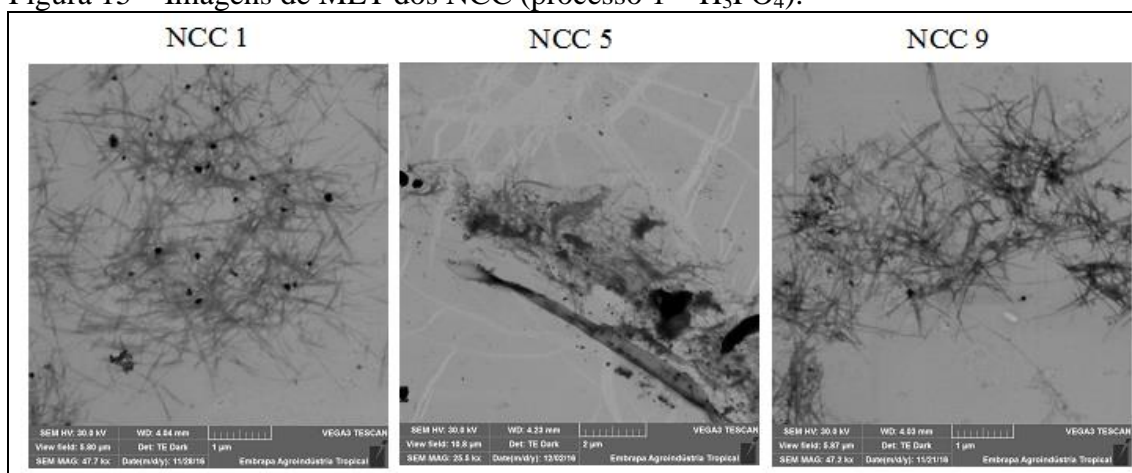
\*Foram medidos apenas 25 (tratamento 3) e 15 (tratamento 11) partículas devido à impossibilidade da visualização de mais cristalitos.

Fonte: elaborada pelo autor.

Em razão disso, o valor de rendimento não foi atribuído somente à nanocelulose. Espera-se que o conteúdo decantado seja tão maior quanto menor a severidade das condições de hidrólise (tempo e concentração de ácido). Uma caracterização por MET de cada fração isolada (sobrenadante e decantado) poderia indicar a variação de tamanho presente.

Na Figura 15 encontram-se as imagens obtidas em MET para alguns tratamentos (1, 5 e 9) com ácido fosfórico. Essas imagens foram semelhantes às de Henrique e colaboradores (2013) e Cordeiro e colaboradores (2014) que mostraram nanocristais de celulose em formato de agulhas. Para a maioria dos tratamentos com ácido fosfórico, os nanocristais apresentaram tendência a se aglomerar, além disso, em algumas imagens, é possível identificar estruturas maiores, que podem ser referentes à fração não nanométrica (FIGURA 15, NCC 5).

Figura 15 – Imagens de MET dos NCC (processo 1 –  $H_3PO_4$ ).














Fonte: Autor.

Espera-se que a relação comprimento/diâmetro seja menor com o aumento da concentração de ácido e do tempo, explicada pela maior severidade da condição de hidrólise que reduz o tamanho dos cristalitos. No entanto, devido à dificuldade na medição de comprimento e diâmetro, não foi possível observar essa tendência em alguns tratamentos. Imagens de MET com uma melhor resolução poderia indicar uma razão L/D mais precisa. Todavia, para os resultados analisados, os tratamentos 1, 9 e 11 se mostraram mais eficientes devido às suas maiores razões de aspectos.

A Tabela 7 resume os resultados obtidos através do processo 2. Para os tratamentos 1, 3 e 5 com combinação de ácidos ( $H_2SO_4/HCl$ ) houve uma completa degradação da fibra branqueada, devido às maiores concentrações de ácido sulfúrico. Após o tempo de hidrólise, estas soluções apresentaram uma coloração amarela (FIGURA 16) e ao

serem levadas a centrifugação, não ocorreu precipitação dos NCC, ou seja, quase toda a fibra foi transformada em glicose, o que justifica o baixo rendimento obtido nesses tratamentos. Por esse motivo, tais hidrólises não foram analisadas por microscopia eletrônica.

Tabela 7 – Resultados de resposta (rendimento com base na FPB e razão de aspecto) para o processo 2 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HCl).

<b>Tratamento (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HCl)</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
						
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HCl (% v/v)</b>	55,5/1,8	34,5/10,4	55,5/1,8	34,5/10,4	60,0/ -	30,0/12,2
<b>Tempo (min)</b>	39	39	81	81	60	60
<b>Rendimento (%)</b>	7,93	77,97	3,91	71,64	5,94	84,50
<b>Comprimento (nm)</b>	-	705,81 ± 80,26	-	590,72 ± 113,96	-	594,67 ± 94,65
<b>Diâmetro (nm)</b>	-	33,00 ± 4,25	-	31,45 ± 5,26	-	37,53 ± 8,13
<b>L/D</b>	-	21,39	-	18,78	-	15,84*
<b>Tratamento (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HCl)</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	
						
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HCl (% v/v)</b>	45,0/6,1	45,0/6,1	45,0/6,1	45,0/6,1	45,0/6,1	
<b>Tempo (min)</b>	30	90	60	60	60	
<b>Rendimento (%)</b>	67,90	36,47	14,24	25,60	55,81	
<b>Comprimento (nm)</b>	611,44 ± 73,18	-	745,26 ± 140,78	632,00 ± 77,82	588,39 ± 76,21	
<b>Diâmetro (nm)</b>	30,09 ± 5,05	-	36,13 ± 5,65	20,61 ± 1,59	32,98 ± 4,11	
<b>L/D</b>	20,32	-	20,63	30,67	17,84*	

\*Foram medidos 20 partículas devido à impossibilidade da visualização de mais cristalitos.

Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 16 – Aspecto dos tratamentos 1, 3 e 5 com combinação de ácidos após hidrólise.

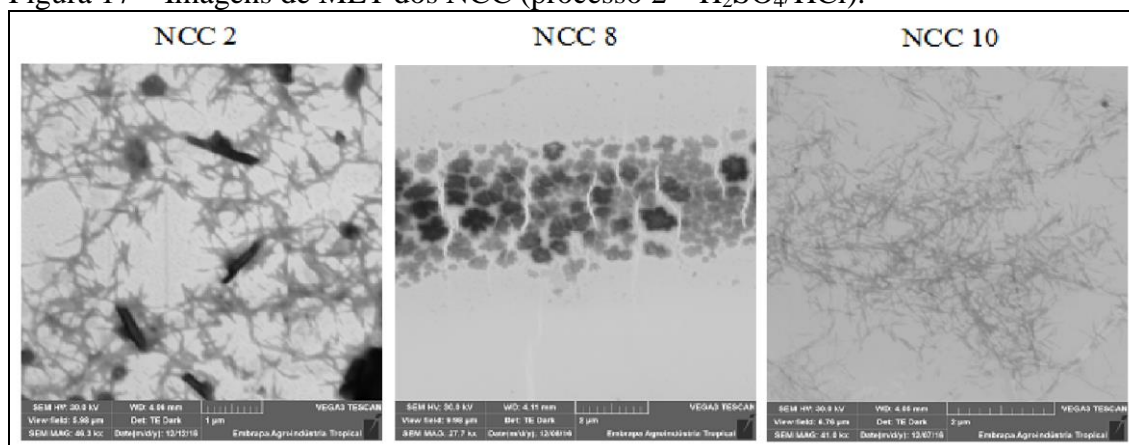


Fonte: Autor.

Assim como no processo 1, nos tratamentos 2, 4, 6, 7 e 11 foram observados soluções de aspecto esbranquiçado, característico de nanocristais em suspensão. No entanto, apenas os tratamentos 2 e 6 obtiveram a fração de celulose não nanométrica decantada, devido à condições menos severas, o que resultou em rendimentos maiores. Já os tratamentos 8, 9 e 10 mostraram-se visualmente análogos às suspensões de NCC, pois foi formada uma solução de fase única, turva, densa e viscosa. A grande diferença de rendimento entre a triplicata (tratamentos 9, 10 e 11) do planejamento experimental ocorreu devido a uma instabilidade na temperatura do tratamento 11.

Na figura 17 são apresentadas as imagens de MET de alguns tratamentos do processo 2, em que também foram visualizados estruturas em forma de agulhas. Nos tratamentos 2, 6, 7 e 11 foram visualizadas estruturas fibrosas maiores, confirmando a presença de partículas não nanométricas. No tratamento 8 foi observado estruturas no formato de nuvens, devido à provável aglomeração dos cristais de celulose com tamanhos nanométricos menores do que nos demais procedimentos.

Figura 17 – Imagens de MET dos NCC (processo 2 –  $H_2SO_4/HCl$ ).



Fonte: Autor.

Essa provável diminuição do tamanho dos cristalitos ocorreu devido ao maior tempo de hidrólise quando comparado com os tratamentos de mesma concentração (7, 9, 10 e 11), resultando em NCC menores. Dessa forma, para o tratamento 8 não foi possível determinar através das imagens de MET com resolução de  $2\mu\text{m}$ , a relação L/D. A maior razão L/D encontrada foi referente ao tratamento 10, sendo este o melhor tratamento para o processo 2.

Flauzino Neto e colaboradores (2013) trabalharam com a casca da soja e obtiveram rendimento de nanocristais de celulose de 8 e 20% em relação à fibra purificada, inferiores ao rendimento do tratamento 10 (de 25,6%) do presente trabalho. Le Normand, Moriana e Ek (2014) encontraram rendimento de NCC proveniente de casca de abeto igual ao do tratamento 10 (de 11% em relação ao conteúdo de fibra bruta). Isso indica que a nanocelulose obtida a partir do caroço de manga tem potencial como alternativa de fonte desses materiais nanométricos.

Cordeiro e colaboradores (2014) obtiveram nanocristais de celulose com uma média de  $28 \pm 9$  nm de diâmetro e  $285 \pm 116$  nm de comprimento, resultando em uma razão de aspecto igual a 11. Azeredo e colaboradores (2009) conseguiram NCC com uma média de  $7,2 \pm 0,3$  nm de diâmetro e  $82,6 \pm 4,3$  nm de comprimento e razão L/D de 11,5. No presente estudo, maiores valores de comprimento e razão de aspecto foram obtidos em todos os tratamentos do processo 1 e 2.

No entanto, Henrique e colaboradores (2013) apresentaram nanocristais de celulose com comprimento médio de  $123,4 \pm 22,1$  nm,  $4,59 \pm 2,22$  nm de diâmetro, L/D de 34,1 e rendimento de 22,8 em relação à fibra purificada. Estes resultados mostraram-se similares com as maiores razões L/D do presente trabalho (tratamentos 1, 9 e 11 do processo 1 e tratamento 10 do processo 2) e rendimento do tratamento 10, de 25,6%.

Comparando o procedimento e resultados obtidos no presente estudo com o de Cordeiro e colaboradores (2014) verificou-se um melhoramento do processo. No atual trabalho, apesar da pior remoção no teor de hemicelulose, foi removida e recuperada uma grande quantidade de lignina. Além disso, a melhor condição de hidrólise (tratamento 10 do processo 2) obteve um aumento de 3 vezes na razão de aspecto e com uma redução de metade do tempo de hidrólise.



## 6 CONCLUSÃO

Após a polpação acetosolv, a lignina foi recuperada com rendimento de 99%. As diferentes condições de hidrólise com ácido fosfórico resultaram em solução com uma fração decantada, constituída por estruturas não nanométricas, portanto não houve a completa hidrólise para o planejamento com ácido fosfórico nas condições propostas. Já para a combinação de ácidos (sulfúrico e clorídrico), somente as condições menos severas apresentaram material decantado. As condições mais severas desse processo resultaram em menores rendimentos e menor comprimento de nanocristais de celulose, conseqüentemente menor razão de aspecto, devido a maior quebra da celulose. Portanto, a melhor condição de hidrólise foi referente ao tratamento 10 (45,0/6,1% v/v e 60 min) do processo 2 (com combinação de ácidos sulfúrico/clorídrico). O processo de obtenção de NCC foi otimizado com redução do tempo de hidrólise e aumento da razão de aspecto comparado com o estado da arte.

## REFERÊNCIAS

- ARAÚJO, A. C. C. de; PAULO FERNANDO, T.; NAPOLI, A.; BRAGA, P. P. de C.; LIMA, R. V. de; PROTÁSIO, T. de P. Efeito da relação siringil / guaiacil e de fenóis derivados da lignina nas características da madeira e do carvão vegetal de *Eucalyptus spp* Effects of the syringyl / guaiacyl ratio and of lignin - derived phenols on the wood and charcoal characteristics i. **Scientia Forestalis**, v. 44, n. 110, p. 405–414, 2016.
- AZEREDO, H. M. C.; MATTOSO, L. H. C.; WOOD, D.; WILLIAMS, T. G.; AVENA-BUSTILLOS, R. J.; MCHUGH, T. H. Nanocomposite edible films from mango puree reinforced with cellulose nanofibers. **Journal of Food Science**, v. 74, n. 5, p. 31–35, 2009.
- BENAR, P.; SCHUCHARDT, U. Eucalyptus Acetosolv Pulping. Optimization of the Cooking Conditions and Characterization of the Pulp and Lignin. **Cellulose chemistry and technology**, v. 28, n. 4, p. 435–444, 1994. Disponível em: <<http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=2956981>>. Acesso em: 2 nov. 2016.
- BRINCHI, L.; COTANA, F.; FORTUNATI, E.; KENNY, J. M. Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: Technology and applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 94, n. 1, p. 154–169, abr. 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.01.033>>.
- CAMARERO ESPINOSA, S.; KUHN, T.; FOSTER, E. J.; WEDER, C. Isolation of Thermally Stable Cellulose Nanocrystals by Phosphoric Acid Hydrolysis. **Biomacromolecules**, v. 14, n. 4, p. 1223–1230, 8 abr. 2013. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/bm400219u>>.
- CARRIER, M.; LOPPINET-SERANI, A.; DENUX, D.; LASNIER, J.-M.; HAM-PICHAVANT, F.; CANSELL, F.; AYMONIER, C. Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 1, p. 298–307, 2011. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0961953410003314>>.
- CEPEA - CENTRO DE ESTUDOS AVANÇADOS EM ECONOMIA APLICADA. **PIB do**

**Agronegócio – Dados de 1995 a 2015.** Disponível em: <<http://cepea.esalq.usp.br/pib/>>.

Acesso em: 29 out. 2016.

CEPEA - CENTRO DE ESTUDOS AVANÇADOS EM ECONOMIA APLICADA. **Brasil Hortifruti, Retrospectiva 2015 & Perspectiva 2016.** Disponível em:

<<http://www.hfbrasil.org.br/br/revista/acessar/capa/a-hortifruti-brasil-vai-para-a-rede-em-2016.aspx>>. Acesso em: 2 nov. 2016.

CORDEIRO, E. M. S. **Biocompósitos poliméricos obtidos a partir da fração lignocelulósica e amilácia do caroço de manga (mangifera indica), tommy atkins.** 2013. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2013.

CORDEIRO, E. M. S.; NUNES, Y. L.; MATTOS, A. L. A.; ROSA, M. F.; DE SÁ M. SOUSA FILHO, M.; ITO, E. N. Polymer Biocomposites and Nanobiocomposites Obtained from Mango Seeds. **Macromolecular Symposia**, v. 344, n. 1, p. 39–54, out. 2014. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/masy.201300217>>.

CRANSTON, E. D.; GRAY, D. G. Morphological and Optical Characterization of Polyelectrolyte Multilayers Incorporating Nanocrystalline Cellulose. p. 2522–2530, 2006.

DE SOUZA LIMA, M. M.; BORSALI, R. Rodlike cellulose microcrystals: Structure, properties, and applications. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 25, n. 7, p. 771–787, 2004.

DUFRESNE, A.; BELGACEM, M. N. Cellulose-reinforced composites: From micro-to nanoscale. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 20, n. 1, p. 1–10, 2010. Disponível em: <<http://www.revistapolimeros.org.br/doi/10.4322/polimeros.2010.01.001>>.

FLAUZINO NETO, W. P.; SILVÉRIO, H. A.; DANTAS, N. O.; PASQUINI, D. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue - Soy hulls. **Industrial Crops and Products**, v. 42, n. 1, p. 480–488, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.06.041>>.

FORD, E. N. J.; MENDON, S. K.; THAMES, S. F.; PH, D.; RAWLINS, J. W.; PH, D. X-ray

Diffraction of Cotton Treated with Neutralized Vegetable Oil-based Macromolecular Crosslinkers. **Journal of Engineered Fibers and Fabrics**, v. 5, n. 1, p. 10–20, 2010.

FURLANETO, F. de P. B.; SOARES, A. de A. V. L.; BERTANI, R. M. de A. Caracterização técnica e econômica da manga “Tommy Atkins”. **Pesquisa & Tecnologia**, v. 12, n. 2, 2015.

GAZOLLA, M. Redefinindo as agroindústrias no Brasil: uma conceituação baseada em suas “condições alargadas” de reprodução social. **Revista IdeAS**, v. 7, n. 2, p. 62–95, 2013.

Disponível em: <[http://r1.ufrj.br/cpda/ideas/revistas/v07/n02/03-IDEAS-v07\\_n02Marcio\\_Gazolla.pdf](http://r1.ufrj.br/cpda/ideas/revistas/v07/n02/03-IDEAS-v07_n02Marcio_Gazolla.pdf)>.

HABIBI, Y.; DUFRESNE, A. Highly filled bionanocomposites from functionalized polysaccharide nanocrystals. **Biomacromolecules**, v. 9, n. 7, p. 1974–1980, 2008.

HABIBI, Y.; FOULON, L.; AGUIÉ-BÉGHIN, V.; MOLINARI, M.; DOUILLARD, R. Langmuir-Blodgett films of cellulose nanocrystals: Preparation and characterization. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 316, n. 2, p. 388–397, 2007.

HENRIQUE, M. A. **Estudo cinético da decomposição térmica de nanocristais de celulose de caroço de manga, eucalipto e celofane**. 2014. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2014.

HENRIQUE, M. A.; SILVÉRIO, H. A.; FLAUZINO NETO, W. P.; PASQUINI, D. Valorization of an agro-industrial waste, mango seed, by the extraction and characterization of its cellulose nanocrystals. **Journal of Environmental Management**, v. 121, p. 202–209, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.02.054>>.

IOANNIDOU, O.; ZABANIOTOU, A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production-A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 11, n. 9, p. 1966–2005, 2007.

KAUR, M.; SINGH, N.; SANDHU, K. S.; GURAYA, H. S. Physicochemical, morphological, thermal and rheological properties of starches separated from kernels of some Indian mango cultivars (*Mangifera indica* L.). **Food Chemistry**, v. 85, n. 1, p. 131–140, 2004.

KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H.-P.; BOHN, A. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 44, n. 22, p. 3358–3393, 30 maio 2005. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/anie.200460587>>.

LAVOINE, N.; DESLOGES, I.; DUFRESNE, A.; BRAS, J. Microfibrillated cellulose - Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, n. 2, p. 735–764, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.05.026>>.

LE NORMAND, M.; MORIANA, R.; EK, M. Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from spruce bark in a biorefinery perspective. **Carbohydrate Polymers**, v. 111, p. 979–987, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.04.092>>.

LU, Q.; TANG, L.; LIN, F.; WANG, S.; CHEN, Y.; CHEN, X.; HUANG, B. Preparation and characterization of cellulose nanocrystals via ultrasonication-assisted FeCl<sub>3</sub>-catalyzed hydrolysis. **Cellulose**, v. 21, n. 5, p. 3497–3506, 2 out. 2014. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10570-014-0376-2>>.

MACHADO, B. A. S.; NUNES, I. L.; PEREIRA, F. V.; DRUZIAN, J. I. Desenvolvimento e avaliação da eficácia de filmes biodegradáveis de amido de mandioca com nanocelulose como reforço e com extrato de erva-mate como aditivo antioxidante. **Ciência Rural**, v. 42, n. 11, p. 2085–2091, 2012.

MOHAN, T.; HRIBERNIK, S.; KARGL, R.; STANA-KLEINSCHEK, K. Nanocellulosic Materials in Tissue Engineering Applications. In: POLETTO, D. M. (Ed.). **Cellulose - Fundamental Aspects and Current Trends packaging**. [s.l.: s.n.]p. 251–273.

MOHARRAM, Y. G.; MOUSTAFA, A. M. Utilisation of mango seed kernel (*Mangifera indica*) as a source of oil. **Food Chemistry**, v. 8, n. 4, p. 269–276, jun. 1982. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0308814682900292>>.

MORAIS, J. P. S.; ROSA, M. de F.; MARCONCINI, J. **Procedimentos para análise lignocelulósica** Campina Grande, 2010. .

NECHYPORCHUK, O.; BELGACEM, M. N.; BRAS, J. Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances. **Industrial Crops and Products**, v. 93, p. 2–25, dez. 2016. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092666901630084X>>.

OLIVEIRA, E. De; SALIBA, S.; MÁRIO, N.; SÉRGIO, R.; LEMOS, A. Ligninas – Métodos De Obtenção E Caracterização Química Lignins – Isolation Methods and Chemical Characterization. p. 917–928, 2001.

PEREIRA, A. L. S.; DO NASCIMENTO, D. M.; SOUZA, M. de S. M.; CASSALES, A. R.; SARAIVA MORAIS, J. P.; DE PAULA, R. C. M.; ROSA, M. de F.; FEITOSA, J. P. A. Banana (*Musa sp. cv. Pacovan*) pseudostem fibers are composed of varying lignocellulosic composition throughout the diameter. **BioResources**, v. 9, n. 4, p. 7749–7763, 2014.

RÅNBY, B. G.; BANDERET, A.; SILLÉN, L. G. Aqueous Colloidal Solutions of Cellulose Micelles. **Acta Chemica Scandinavica**, v. 3, p. 649–650, 1949. Disponível em: <<http://actachemscand.org/doi/10.3891/acta.chem.scand.03-0649>>.

SATYANARAYANA, K. G.; ARIZAGA, G. G. C.; WYPYCH, F. Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers-An overview. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 34, n. 9, p. 982–1021, 2009.

SATYANARAYANA, K. G.; GUIMARÃES, J. L.; WYPYCH, F. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part I: Source, production, morphology, properties and applications. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 38, n. 7, p. 1694–1709, 2007.

SEGAL, L.; CREELY, J. J.; MARTIN, A. E.; CONRAD, C. M. An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. **Textile Research Journal**, v. 29, n. 10, p. 786–794, 1 out. 1959. Disponível em: <<http://trj.sagepub.com/cgi/doi/10.1177/004051755902901003>>.

SIDONIO, L.; CAPANEMA, L.; GUIMARÃES, D. D.; CARNEIRO, J. V. A. Inovação na indústria de alimentos : importância e dinâmica no complexo agroindustrial brasileiro. **Agroindustria**, v. 37, p. 333–370, 2013.

SIDRA- SISTEMA IBGE DE RECUPERAÇÃO AUTOMÁTICA. **Banco de dados agregados**. Disponível em:

<<http://www.sidra.ibge.gov.br/bda/agric/default.asp?t=2&z=t&o=11&u1=1&u2=1&u3=1&u4=1&u5=1&u6=1>>. Acesso em: 2 nov. 2016.

SILVA, D. de J.; D'ALMEIDA, M. L. O. Nanocristais de celulose. **O Papel (Brazil)**, v. 70, n. 7, p. 34–52, 2009.

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

Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.10.014>>.

SOUZA, N. F.; PINHEIRO, J. A.; BRÍGIDA, A. I. S.; MORAIS, J. P. S.; DE SOUZA FILHO, M. de sá M.; DE FREITAS ROSA, M. Fibrous residues of palm oil as a source of green chemical building blocks. **Industrial Crops and Products**, v. 94, p. 480–489, 2016.

Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926669016305945>>.

STEWART, D. Lignin as a base material for materials applications: Chemistry, application and economics. **Industrial Crops and Products**, v. 27, n. 2, p. 202–207, 2008.

TANG, Y.; SHEN, X.; ZHANG, J.; GUO, D.; KONG, F.; ZHANG, N. Extraction of cellulose nano-crystals from old corrugated container fiber using phosphoric acid and enzymatic hydrolysis followed by sonication. **Carbohydrate Polymers**, v. 125, p. 360–366, 2015.

Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.02.063>>.

TAPPI. T 211 om-02. Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525°C. **TAPPI test methods**, p. 5, 2002.

TAPPI. T 222 om-02. Acid-insoluble lignin in wood and pulp. **TAPPI test methods**, p. 14, set. 2006. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1023/A:1019003230537>>.

TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY. T204 cm-97. Solvent extractives of wood and pulp. **TAPPI test methods**, p. 12, 1997.

VASCONCELOS, N. F. **Nanocristais de celulose bacteriana carboximetilada como poliânion na preparação de complexo polieletrólítico**. 2015. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015.

WORLDOMETERS. **Current World Population**. Disponível em: <<http://www.worldometers.info/world-population>>. Acesso em: 29 out. 2016.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; LIANG, D. T.; ZHENG, C. Mechanism of Palm Oil Waste Pyrolysis in a Packed Bed. **Energy & Fuels**, v. 20, n. 3, p. 1321–1328, maio 2006. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef0600311>>.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12–13, p. 1781–1788, ago. 2007. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S001623610600490X>>.

YINGKAMHAENG, N.; SUKYAI, P. The potential of mango peel utilization for cellulose extraction by hydrothermal pretreatment. 2014.

YOKOYAMA, T.; KADLA, J. F.; CHANG, H. Microanalytical Method for the Characterization of Fiber Components and Morphology of Woody Plants. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, n. 5, p. 1040–1044, fev. 2002. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jf011173q>>.

ZULUAGA, R.; PUTAUX, J. L.; RESTREPO, A.; MONDRAGON, I.; GAÑÁN, P. Cellulose microfibrils from banana farming residues: Isolation and characterization. **Cellulose**, v. 14, n. 6, p. 585–592, 2007.