



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"  
Campus de Botucatu



**ANA CAROLINA VIEIRA**

PRODUÇÃO DE NANOCELULOSE A PARTIR DA CASCA DE  
EUCALIPTO IODEGRADADA POR "***PYCNOPORUS SANGUINEUS***"

**Botucatu**

**2018**





**ANA CAROLINA VIEIRA**

**PRODUÇÃO DE NANOCELULOSE A PARTIR DA CASCA DE EUCALIPTO  
BIODEGRADADA POR “*PYCNOPORUS SANGUINEUS*”**

Dissertação apresentada à Faculdade de Ciências Agronômicas da Unesp Câmpus de Botucatu, para obtenção do título de Mestre em Agronomia: Energia na Agricultura.

Orientador: Alcides Lopes Leão  
Coorientadora: Ivana Cesarino

**Botucatu**

**2018**



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA SEÇÃO TÉCNICA DE AQUISIÇÃO E TRATAMENTO DA INFORMAÇÃO - DIRETORIA TÉCNICA DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - UNESP - FCA - LAGEADO - BOTUCATU (SP)

V665p Vieira, Ana Carolina, 1990-  
Produção de nanocelulose a partir da casca de eucalipto biodegradada por "Fycnoporus sanguineus" / Ana Carolina Vieira. - Botucatu: [s.n.], 2018  
81 f.: il. color., fots. color., grafs. color., tabs.  
  
Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista Faculdade de Ciências Agronômicas, Botucatu, 2018  
Orientador: Alcides Lopes Leão  
Coorientador: Ivana Cesarino  
Inclui bibliografia  
  
1. Eucalipto - Doenças e pragas. 2. Fungos apodrecedores da madeira. 3. Nanofibras. 4. Resíduos vegetais. I. Leão, Alcides Lopes. II. Ivana Cesarino. III. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" (Câmpus de Botucatu). Faculdade de Ciências Agronômicas. IV. Título.

Elaborada por Ana Lucia G. Kempinas - CRB-8:7310

\*Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte\*



**unesp**

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Botucatu



**CERTIFICADO DE APROVAÇÃO**

**TÍTULO DA DISSERTAÇÃO:** Produção de Nanocelulose a Partir da Casca de Eucalipto Biodegradada por *Fycnoporus sanguineus*

**AUTORA:** ANA CAROLINA VIEIRA  
**ORIENTADOR:** ALCIDES LOPES LEÃO  
**COORIENTADORA:** IVANA CESARINO

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em AGRONOMIA (ENERGIA NA AGRICULTURA), pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. ALCIDES LOPES LEÃO  
Biotecnologia / Faculdade de Ciências Agrômicas - UNESP

Profa. Dra. CAILLA DOS SANTOS RICCARDI  
Depto de Biotecnologia / Faculdade de Ciências Agrômicas de Botucatu

Prof. Dr. DERVAL DOS SANTOS ROSA  
Centro de Engenharia, Modelagem e Ciências Sociais Aplicadas / Universidade Federal do ABC

Botucatu, 24 de novembro de 2017



Dedico este trabalho aos meus pais Célia e João, que sempre estiveram ao meu lado e fez o possível e o impossível para eu seguir firme nessa caminhada.

Ao meu irmão Leonardo, que mesmo com a distância esteve sempre ao meu lado.

Ao meu noivo João, que foi meu presente de Deus durante e aquela força a mais, que eu precisava.



## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por ser meu guia em todas as situações, por me dar a força e a coragem que eu necessito.

A minha mãe, por ser meu maior exemplo de mãe, mulher, amiga, batalhadora. Obrigada por ser minha maior incentivadora, e minha força para seguir em frente, você é tudo pra mim, obrigada.

Ao meu pai, que sempre esteve ao meu lado, me fazendo sorrir mesmo quando tudo parecia estar perdido.

Ao meu irmão, que mesmo longe sempre esteve por perto, me ajudando, apoiando e vibrando com cada conquista.

Ao meu noivo, que sorriu e sofreu comigo, que nunca mediu esforços para me ver bem, que sempre esteve ao meu lado, me incentivando e dando todo apoio necessário, agradeço por você existir e compartilhar comigo todos os momentos.

Ao professor Dr. Alcides Leão e a professora Dra. Ivana Cesarino pela oportunidade e pela orientação.

Ao Prof. Dr. Claudio Sansígolo por permitir o uso do Laboratório de Química da madeira e a técnica Liliane Pereira pela ajuda na realização das análises.

A minha amiga Ligia e Juliana, por todo apoio, conselho e ajuda. Obrigada, vocês foram essenciais nessa etapa da minha vida.

A Djanira e Danielle, que me ajudaram a desenvolver grande parte desse trabalho.

Aos colegas do laboratório RESIDUALL pela ajuda e pelos momentos compartilhados.

A agência financiadora CAPES.

A todos que de alguma forma me ajudaram na realização desse trabalho: Muito obrigada!



”(...) Não é sobre chegar no topo do mundo e saber que venceu  
É sobre escalar e sentir que o caminho te fortaleceu (...)”

**Trem Bala**  
**Ana Vilela**

“Então não desista, sorria. Você é mais forte do que pensa e será mais feliz do que  
imagina.”

**Tati Bernardi**



## RESUMO

A produção de nanocelulose a partir de materiais renováveis, como as fibras lignocelulósicas, traz além dos benefícios ambientais, produtos de alta qualidade e excelentes propriedades mecânicas e vantagens econômicas. Com isso, nesta dissertação foram estudadas algumas rotas para a produção de nanocelulose utilizando a casca de eucalipto, pois atualmente esse resíduo é gerado em grandes quantidades em indústrias como a de papel e celulose. O intuito desse trabalho foi encontrar alguma metodologia que eficiente, limpa e de baixo custo. Para isso foram utilizados dois tipos de pré-tratamentos, sendo eles alcalinos e biológicos, onde o alcalino foi dividido em duas etapas (NaOH 10%; NaOH 14%) e o biológico em 4 etapas (7 dias; 14 dias; 21 dias; 31 dias). Pela caracterização química foi possível determinar que os pré-tratamentos alcalino 10% e o pré-tratamento biológico são os mais eficientes em relação a remoção da lignina e hemicelulose, e pelas análises TGA, DRX e FTIR, foi possível determinar que o pré-tratamento alcalino 10% apresentou o melhor resultado. A partir da análise de MEV com a amostra que foi submetida ao pré-tratamento alcalino 10 %, não foi possível notar a formação de nanofibras de celulose, ou seja, para pesquisas futuras é necessário aperfeiçoar as metodologias utilizadas.

**Palavras-chave:** Casca de eucalipto. Nanocelulose. Pré-tratamento. Fungo. Grinding.



## ABSTRACT

The production of nanocellulose from renewable materials, such as lignocellulosic fibers, brings environmental benefits, high quality products and excellent mechanical properties and economic advantages. Thus, in this dissertation some routes for the production of nanocellulose using the eucalyptus bark were studied, because at the moment this residue is generated in large quantities in industries such as paper and pulp. The aim of this work was to find some methodology that is efficient, clean and inexpensive. In order to do this, two types of pre-treatments were used: alkaline and biological, where the alkaline was divided into two stages (NaOH 10%, NaOH 14%) and biological in 4 steps (7 days, 14 days, 21 days; 31 days). By the chemical characterization it was possible to determine that the 10% alkaline pre-treatments and the biological pretreatment are the most efficient in relation to the removal of lignin and hemicellulose, and by the TGA, XRD and FTIR analyzes, it was possible to determine that the pretreatment 10% presented the best result. From the analysis of SEM with the sample that was submitted to 10% alkaline pretreatment, it was not possible to detect the formation of cellulose nanofibres, that is, for future research it is necessary to improve the methodologies used.

**Keywords:** *Eucalyptus* bark. Nanocellulose. Pretreatment. Fungus. Grinding.



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Processos empregados na obtenção de nanocelulose e as estruturas típicas do nanomaterial.....	22
Tabela 2 - Países onde o eucalipto é plantado, sua rotação e incremento médio anual. ....	26
Tabela 3 - Componentes químicos do eucalipto .....	26
Tabela 4 - Quantidade (em porcentagem) dos componentes lignocelulósicos majoritários de fibras vegetais.....	30
Tabela 5 - Diferenças entre Celulose e Hemicelulose.....	33
Tabela 6 - Tipos de pré-tratamento e suas mudanças nos componentes das fibras .....	40
Tabela 7 - Percentual de umidade da casca de eucalipto <i>E. grandis</i> .....	58
Tabela 8 - Teor de celulose.....	59
Tabela 9 - Teor de Lignina .....	59
Tabela 10 - Teor de Holocelulose .....	60
Tabela 11 - Teor de Hemicelulose .....	60
Tabela 12 - Teor de Extrativos .....	60
Tabela 13 - Comparação dos componentes vegetais IN natura e pré-tratadas	61
Tabela 14 - Espessura média das nanofibrilas de celulose .....	71



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Principais espécies de eucalipto plantadas no Brasil.....	24
Figura 2 - Áreas plantadas de eucaliptos nos estados brasileiros.....	25
Figura 3 - Evolução da produção anual de celulose e casca (resíduo) no Brasil (2000 - 2009).....	28
Figura 4 - Componentes da parede celular .....	29
Figura 5 - Estrutura da fibra vegetal de materiais lignocelulósicos.....	31
Figura 6 - Estrutura da celulose, formada pela união de moléculas de $\beta$ - glicose (uma hexosana) através de ligações $\beta$ -1,4-glicosídicas, seus grupos terminais redutores e não redutores .....	32
Figura 7 - Açúcares que compõe as unidades da hemicelulose .....	33
Figura 8 - Unidades aromáticas presentes na molécula de lignina .....	34
Figura 9 - Estrutura da lignina .....	35
Figura 10 - Equipamentos utilizados para a produção de nanocelulose .....	37
Figura 11 - Moinho de facas tipo Willey .....	44
Figura 12 - Esquema do preparo do meio de cultura para o pré-tratamento biológico .....	45
Figura 13 - Preparo do meio de cultura.....	46
Figura 14 - Esquema de metodologia utilizada no processo de pré-tratamento químico .....	47
Figura 15 - Agitador eletromagnético .....	49
Figura 16 - Agitador eletromagnético .....	49
Figura 17 - - Equipamento Frontier .....	53
Figura 17 - Equipamento Frontier.....	54
Figura 19 - Mecanismo de funcionamento do Grinder: (a) Grinder (Supermasscolloider Mini MKCA 6-2, Masuko Sangyo Co.) com detalhe da alimentação de polpa e (b) posicionamento do disco inferior (em rotação) de moagem (MKGA 6-80#).....	55
Figura 20 - Processo de obtenção da nanocelulose através do <i>Grinder</i> .....	56
Figura 21 - Curva de TGA da casca de eucalipto tratada com 10% de NaOH.....	62
Figura 22 - Curva de TGA da casca de eucalipto tratada biologicamente por 14 dias. ....	62
Figura 23 - Casca de eucalipto pré-tratada biologicamente por 14 dias. ....	64
Figura 24 - Casca de eucalipto pré-tratada com NaOH 10%. ....	64

Figura 25- Análise de Infravermelho de vários tipos de eucalipto in natura e branqueados.....	67
Figura 26 - Análise de Infravermelho para a casca de eucalipto pré-tratada biologicamente por 7 dias.....	68
Figura 27 - Análise de Infravermelho para a casca de eucalipto pré-tratada biologicamente por 14 dias.....	68
Figura 28 - Análise de Infravermelho para casca de eucalipto pré-tratada biologicamente por 21 dias.....	68
Figura 29 - Análise de Infravermelho para casca de eucalipto pré-tratada por 31 dias.....	69
Figura 30 - Análise de Infravermelho da casca de eucalipto pré-tratada com NaOH 10%.....	69
Figura 31 - Micrografias das fibras de pré-tratamento alcalino 10% NaOH.....	70

## SUMÁRIO

RESUMO.....	15
LISTA DE TABELAS .....	19
LISTA DE FIGURAS .....	21
1 INTRODUÇÃO .....	21
2 OBJETIVO.....	23
3.1 Geral.....	23
3.2 Específico.....	23
3 REVISÃO DE LITERATURA .....	24
<b>4.1 O gênero <i>Eucalyptus</i>.....</b>	<b>24</b>
<b>4.1.1 <i>Eucalyptus grandis</i> .....</b>	<b>27</b>
<b>4.2 Casca de eucaliptos.....</b>	<b>27</b>
<b>4.3 Materiais Lignocelulósicos.....</b>	<b>29</b>
<b>4.3.1 Celulose .....</b>	<b>31</b>
<b>4.3.2 Hemicelulose .....</b>	<b>32</b>
<b>4.3.3 Lignina.....</b>	<b>34</b>
<b>4.3.4 Extrativos .....</b>	<b>36</b>
<b>4.4 Nanocelulose.....</b>	<b>36</b>
<b>4.5 Obtenção da nanocelulose.....</b>	<b>37</b>
<b>4.5.1 Grinder .....</b>	<b>38</b>
<b>4.6 Aplicações da Nanocelulose.....</b>	<b>38</b>
<b>4.7 Pré-tratamento das Fibras.....</b>	<b>39</b>
<b>4.7.1 Pré-tratamento Físico.....</b>	<b>40</b>
<b>4.7.2 Pré-tratamento Químico.....</b>	<b>41</b>
<b>4.7.3 Pré-tratamento Biológico.....</b>	<b>41</b>
5 MATERIAIS E MÉTODOS.....	43
5.1 <i>Preparo da Casca de Eucalipto</i> .....	44
<b>5.2 Pré-tratamento.....</b>	<b>44</b>

<b>5.2.1 Pré-tratamento Biológico</b> .....	45
<b>5.2.2 Pré-Tratamento Alcalino</b> .....	47
<b>5.3 Número Kappa</b> .....	48
<i>5.4 Peneiramento</i> .....	49
<b>5.5 Caracterização Química e Análises</b> .....	49
<b>5.5.1 Determinação do Teor Percentual de Umidade</b> .....	50
<b>5.5.2 Caracterização Química</b> .....	50
<b>5.5.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho – FTIR</b> .....	52
<b>5.5.4 Análise Termogravimétrica (TGA)</b> .....	53
<b>5.5.5 Difração de Raios X</b> .....	54
<b>5.5.6 Isolamento dos Domínios Cristalinos/ Produção de Nanoceluloce</b> .....	55
<b>5.5.7 Microscopia Eletrônica de Varredura</b> .....	57
<b>6. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	58
<b>6.1 Caracterização Química e Análises</b> .....	58
<b>6.1.1 Determinação do Teor Percentual de Umidade</b> .....	58
<b>6.1.2 Componentes da Casca de E. grandis</b> .....	58
<b>6.1.3 Análise Termogravimétrica (TGA)</b> .....	62
<b>6.1.4 Difração de Raios X (DRX)</b> .....	63
<b>6.1.5 Espectroscopia na Região do Infravermelho – FTIR</b> .....	65
<b>6.1.7 Microscopia Eletrônica de Varredura</b> .....	70
<b>7 CONCLUSÃO</b> .....	72
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	73

## 1 INTRODUÇÃO

No Brasil, foi estabelecida a Lei 1.187/2009 que se refere sobre a Política Nacional sobre Mudança do Clima, onde o país assumiu a responsabilidade de reduzir a produção de Gases de Efeito Estufa (MDIC, 2013). Com essa Lei, o Brasil se comprometeu a realizar várias ações com o intuito de aliviar os danos causados ao sistema global. Uma dessas tarefas foi à formação do Plano Indústria, que estima o quanto cada país tem que reduzir as emissões até 2020. Com isso diversas empresas começaram a investir em projetos para tentar reduzir a emissão de gases que causam o efeito estufa (MDIC, 2013). Uma grande oportunidade está presente no setor químico, onde podem ser realizados processos para produzir produtos a partir de fontes renováveis (PEREIRA et. al., 2016).

Existem muitas tecnologias com potencial de transformar resíduos agrícolas em produtos com valor agregado. Alguns processos já são realidade no Brasil, como por exemplo, o etanol de segunda geração, que é produzido utilizando o bagaço de cana-de-açúcar (EMBRAPA AGROENERGIA, 2011).

A nanocelulose é outro produto que está ganhando destaque, pois é um produto natural, produzido a partir de resíduos agrícolas, e pode ser usado para produzir polímeros biodegradáveis, que diferentemente de outros polímeros naturais, apresenta uma maior resistência, além de reduzir a dependência que o país tem com os combustíveis fósseis (CALLISTER JUNIOR, 2007).

O interesse e as pesquisas em relação à produção de nanocelulose vêm tendo grande destaque, já que se recomenda cada vez mais substituir os derivados de petróleo do mercado (BRINCHI; COTANA, et al., 2013). Além disso, pode ser aplicada em diversos setores, tais como, produção de papel nanoestruturado, indústrias alimentícias, automotivas, produção de embalagens, cosméticos, alimentação animal, entre outros (TRAVALINI et al., 2016).

A nanocelulose é um polímero constituído por moléculas que apresentam maior cristalinidade e empacotamento da celulose sendo que sua obtenção é realizada a partir da celulose, que é o biopolímero mais abundante da terra e está presente na biomassa vegetal, portanto uma fonte renovável, contribuindo com a sustentabilidade e ainda sendo biodegradável (BRINCHI et al., 2013).

A nanocelulose pode ser produzida por diferentes tipos de matérias primas e diferentes processos, podendo resultar em várias dimensões, como é possível ver na tabela 1.

Tabela 1 - Processos empregados na obtenção de nanocelulose e as estruturas típicas do nanomaterial.

Classificação	Processos de obtenção/ Fontes típicas	Tipo de nanocelulose obtida/ Tamanho típico
<b>Top - Down</b>	Métodos mecânicos com possibilidades de pré-tratamento químico ou enzimático/ Madeira, bagaço de cana de açúcar, beterraba, tubérculo de batata, cânhamo e linho	Nanofibrilas de celulose/ Diâmetro: 5-60 nm; Comprimento: até vários micrômetros.
	Hidrólise ácida em meio aquoso/ Madeira, algodão, cânhamo, linho, palha de trigo, casca de amoreira, bagaço de cana de açúcar	Nanocristais de celulose/ Diâmetro: 5-70 nm; Comprimento: 100-250 nm
<b>Bottom - up</b>	Bíossíntese bacteriana em meio agitado ou estático (bactérias do gênero <i>Gluconacetobacter</i> )/ Açúcares e álcoois de baixo peso molecular.	Celulose bacteriana ( cristalina)/ Diâmetro: 20-100 nm; Configuração: diferentes tipos de rede de nanofibras.

Fonte: Adaptado por KLEMM (2011)

Os três processos mencionados acima possuem obstáculos ligados principalmente à escala de produção, com poucas iniciativas de produção em escala piloto, além do custo energético e viabilidade técnica de produção. Existem algumas informações de abertura de empresas para a produção deste nanomaterial, em escala piloto, no Canadá, Finlândia e EUA (MILANEZ, 2013).

O processo de produção da nanocelulose envolve várias etapas, tais como preparação da biomassa, onde a matéria-prima passa pelo processo de secagem e moagem, pré-tratamento, que tem como objetivo a degradação da hemicelulose e da lignina, deixando assim a celulose exposta para o último procedimento que é o processo mecânico utilizando o *grinder*.

Nesse trabalho será utilizada a casca de eucalipto que é um resíduo agrícola, que contém em sua composição a celulose capaz de produzir nanocelulose. Esse processo ocorrerá a partir de uma metodologia utilizando dois tipos de pré-tratamento (alcalino e biológico), visando à redução do uso de reagentes e verificando o comportamento do fungo *Pycnoporus sanguineus* em relação à biodegradação da hemicelulose e lignina.

## 2 OBJETIVO

### 3.1 Geral

Obter nanocelulose a partir do pré-tratamento alcalino e biológico, utilizando o fungo *Pycnoporus sanguineus*.

### 3.2 Específico

Isolar a nanocelulose da fibra da casca de *Eucalyptus* spp.

Avaliar o comportamento do fungo em relação à degradação da hemicelulose e lignina.

Comparar o pré-tratamento químico com o tratamento biológico.

Seleção do melhor processo para a produção de nanocelulose a partir da casca de eucalipto.

### 3 REVISÃO DE LITERATURA

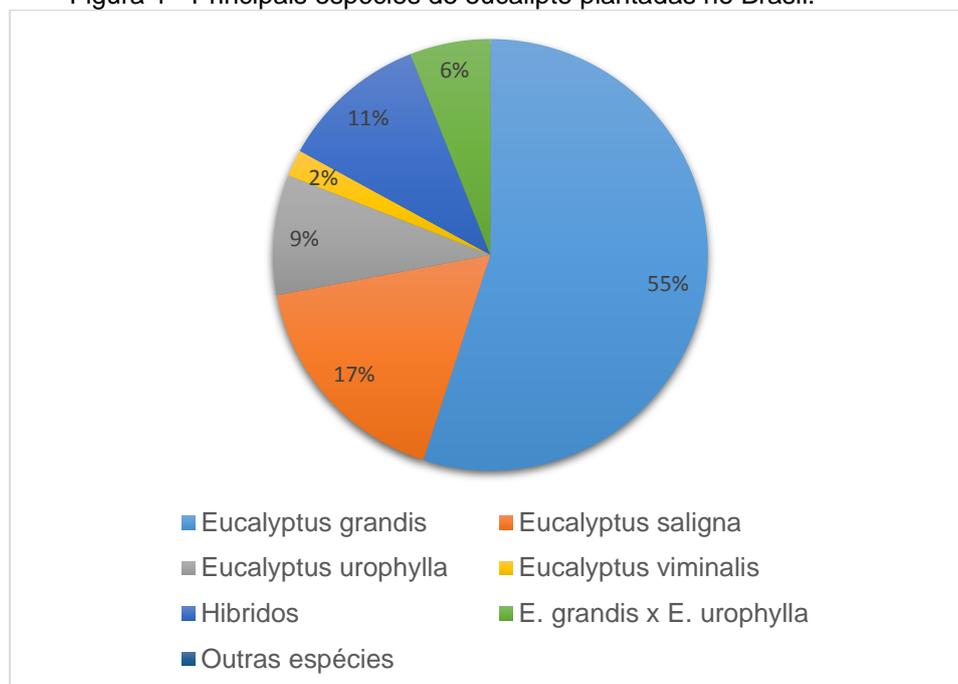
#### 4.1 O gênero *Eucalyptus*

O eucalipto é nativo da Austrália e abrange 90% da área do formando densos maciços florestais nativos (BERTOLA, 2013). Segundo a Revista da Madeira (2001) o Serviço Florestal da Austrália conseguiu identificar 670 espécies de eucalipto, das quais apenas duas não pertencem ao território australiano.

O primeiro lugar a introduzir o eucalipto foi Europa, no ano de 1774 e em 1854 aconteceram os primeiros testes tendo em vista a produção comercial, principalmente, com o *Eucalyptus globulus* plantados em Portugal pelo Barão de Massarellos e por J. M. Eugênio de Almeida (REVISTA DA MADEIRA, 2001).

No Brasil, várias espécies de eucaliptos foram introduzidas em 1904, pelo agrônomo Edmundo Navarro de Andrade, cuja finalidade seria a produção de dormente para as ferrovias da Companhia Paulista de Estradas de Ferro (PAINEL FLORESTAL, 2012). Dentre as principais espécies plantadas no Brasil estão o *E. grandis*, *E. saligna*, *E. urophylla*, *E. viminalis*, híbridos de *E. grandis* X *E. urophylla*, *E. citriodora*, *E. camaldulensis*, entre outros (Figura 1) (CI FLORESTAS, [2009]).

Figura 1 - Principais espécies de eucalipto plantadas no Brasil.



Fonte: Revista da Madeira (2003)

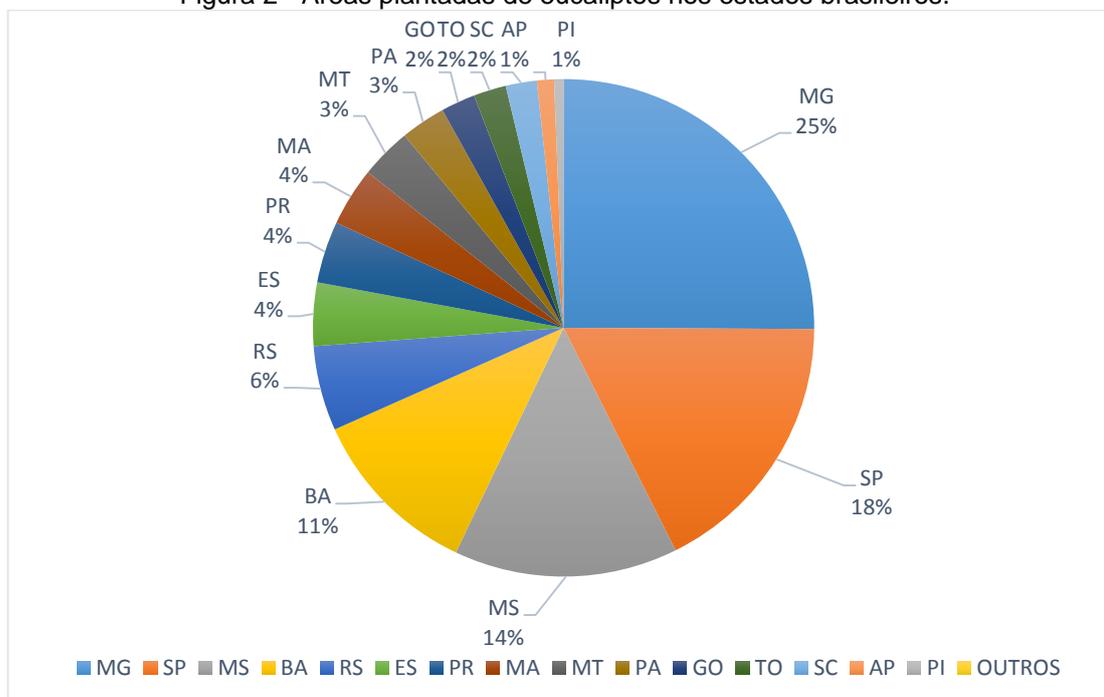
Em 1965 plantio desta espécie florestal passou de 500 mil para 3 milhões de hectares. Esse aumento progressivo aconteceu devido à lei de incentivos fiscais de reflorestamento (PAINEL FLORESTAL, 2012).

A madeira de eucalipto tem diversas finalidades, tais como, produzir tábuas, sarrafos, lambris, ribas e vigas, mas a maior parte das florestas plantadas é destinada para a geração de celulose e papel, carvão vegetal, lenha e painéis de madeira (SEMENTES CAIÇARAS, 2008; SILVA, 2013).

A plantação de florestas como eucalipto, também apresenta um papel importante em relação ao meio ambiente e aquecimento global, uma vez que florestas plantadas são capazes de sequestrar elevada quantidade de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) da atmosfera, auxiliado na redução do efeito estufa, essa remoção de CO<sub>2</sub> da atmosfera acontece através da fotossíntese, permitindo com o carbono se fixe na biomassa da vegetação e nos solos (PLANTE ÁRVORE, 2010).

O eucalipto se adapta em variadas condições climáticas, portanto a quantidade e distribuição de chuvas são dois fatores importantes no crescimento da espécie arbórea. As maiores concentrações de plantio de eucaliptos ocorrem nos estados de Minas Gerais, São Paulo, Mato Grosso do Sul e Bahia (Figura 2)

Figura 2 - Áreas plantadas de eucaliptos nos estados brasileiros.



Fonte: IBÁ, adaptado de BRADESCO (2017)

De acordo com produtividade de florestas plantadas, dada pela rotação e incremento médio anual, que mede o crescimento médio da floresta até aquela idade (Tabela 2), o Brasil situa-se em primeiro lugar no ranking mundial de países com maior produtividade florestal, tanto no cultivo de pinus quanto no de eucalipto.

Tabela 2 - Países onde o eucalipto é plantado, sua rotação e incremento médio anual.

<b>Espécies</b>	<b>Países</b>	<b>Rotação (Anos)</b>	<b>IMA (m<sup>3</sup>/ha/ano)</b>
<b>Eucalipto</b>	Brasil	7	44
<b>Eucalipto</b>	África do Sul	8-10	20
<b>Eucalipto</b>	Chile	10-12	25
<b>Eucalipto</b>	Portugal	12-15	12
<b>Eucalipto</b>	Espanha	12-15	10

Fonte: BRACELPA (2014)

A tabela 3 mostra a composição química da fibra de eucalipto e é possível observar o alto percentual de hemicelulose de 36%- 60%, esse valor dificulta o pré-tratamento e com isso o acesso a celulose, tornando um processo demorado (SHIMOYAMA,1991).

As características físicas e mecânicas (densidade básica, elasticidade, resistência), químicas (teor de celulose, hemicelulose e lignina) e anatômicas (dimensões das fibras) são interdependentes, por isso, dificilmente se consegue alterar uma propriedade sem que as demais também sejam afetadas (SHIMOYAMA, 1991).

Tabela 3 - Componentes químicos do eucalipto

<b>Componente</b>	<b>Teor (%)</b>
Celulose	40-45
Hemicelulose	15-35
Lignina	21-25
Extrativos	3-8
Cinzas	0,4-0,5

Fonte: Mokfienkski (2004)

A espécie *Eucalyptus grandis* foi a escolhida para esse projeto, primeiramente por ser a mais plantada no Brasil, além de apresentar características silviculturais

favoráveis para plantios comerciais e excelentes resultados no processo de polpação para a produção de papel e celulose (SOUZA et al., 2003; WEHR, 1992).

#### **4.1.1 *Eucalyptus grandis***

A espécie *Eucalyptus grandis* é a mais plantada no Brasil e no mundo, é uma madeira versátil e indicada para diversos usos, como produção de papel e celulose, painéis de fibras e aglomerado, combustível industrial e doméstico e produtos de serraria (SOARES, 2003).

Essa espécie consegue se adaptar em todas as regiões do Brasil e tem como uma de suas características um grande potencial silvicultural para plantios em larga escala (HASELEIN et al., 2004).

Além disso, as árvores de *Eucalyptus grandis* possuem boa forma, altura entre 25 e 50 metros, tronco de diâmetro largo e rápido crescimento especialmente em regiões com clima tropical e temperado, e sua colheita pode ser realizada em 7 anos (SILVA et al., 2009; ROCHA, 2000).

O eucalipto pode ser reconhecido pela casca, pois apresentam modelos, texturas e cores diferentes, além disso, as cascas tem a função de cobrir árvores, desde a raiz até troncos e ramos (FOEKEL, [2010]).

#### **4.2 Casca de eucaliptos**

Nas indústrias de papel e celulose é gerado uma grande quantidade de lama de cal, lodo biológico, resíduo celulósico, cinzas de caldeiras e cascas. Estima-se que 480 kg de resíduos são gerados para cada tonelada de celulose produzida, e a maior parte desses resíduos gerados pelas indústrias de papel e celulose são compostos principalmente por cascas (STEINER et al., 1990).

As cascas de eucaliptos possuem em seus componentes químicos, açúcares, álcoois, óleos, ceras, pectinas, resinas, celulose, hemicelulose, lignina, entre outros. Entretanto, para a produção de celulose e papel a preocupação é voltada para os principais teores, que são a celulose, hemicelulose e lignina (FOEKEL, [2010]; SANTOS, 2012), o que por sua vez são os mais importantes para a produção de nanocelulose.

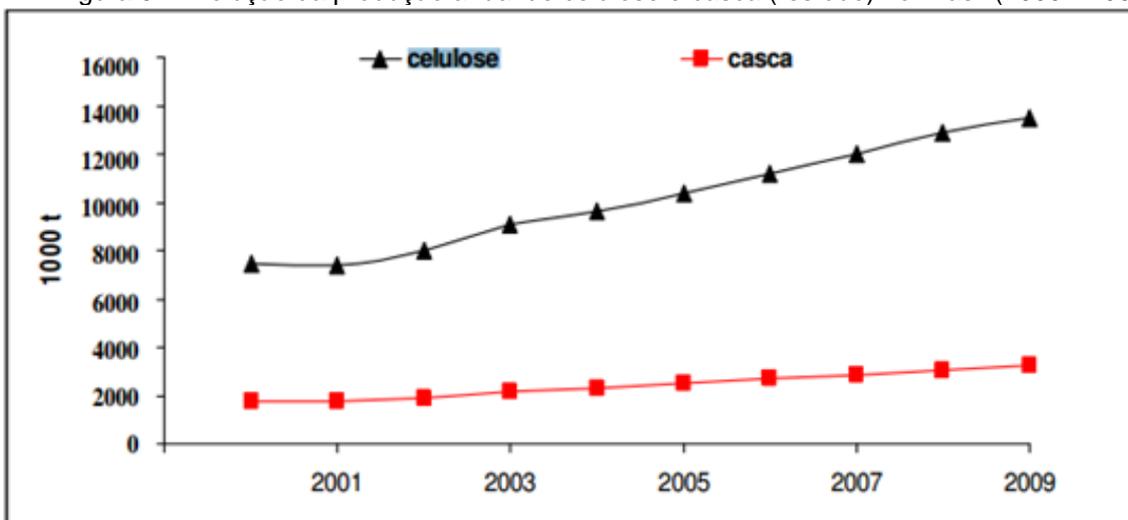
Além da celulose e papel, as cascas também podem ser utilizadas para a produção de combustível, cobertura morta ao solo, adubo, produção de carvão vegetal, fotoquímicos, entre outros (FOEKEL, 2010).

As cascas podem ter vários destinos dentro de uma empresa, tais como geração de energia, produção de fertilizantes orgânicos, compostagem. Ainda algumas empresas adotam outra estratégia, que seria a remoção da casca da madeira e a sua permanência no campo, com objetivo de devolver ao solo quantidade significativa de matéria orgânica, a qual contribui na recuperação do solo e adição de macro e micronutrientes (ANDRADE, 1989). Porém dentre essas alternativas, a compostagem e manter as cascas no campo pode vir a ser um problema para as empresas.

O uso das cascas para a compostagem é um processo que pode se tornar inviável, devido ao tempo para a decomposição da matéria orgânica que é muito longo (SILVA et al., 2013). Segundo Zoettl (1980), o outro problema está nas cascas deixadas no campo, pois pode liberar gases (tóxicos), ou atuar como inibidores de crescimento para as rotações seguintes.

O crescimento da produção de celulose no Brasil, juntamente com a estimativa de casca gerada (Figura 3) tem incentivado processos de produção e utilização da nanocelulose, cuja importância tecnológica e econômica tem se mostrado bastante viável. O crescimento da produção de casca de eucalipto é concomitante com a produção de celulose. Diante desse fato, este resíduo será cada vez mais disponível para a produção de novos produtos oriundos de origem renovável ou *green-based*.

Figura 3 - Evolução da produção anual de celulose e casca (resíduo) no Brasil (2000 - 2009).

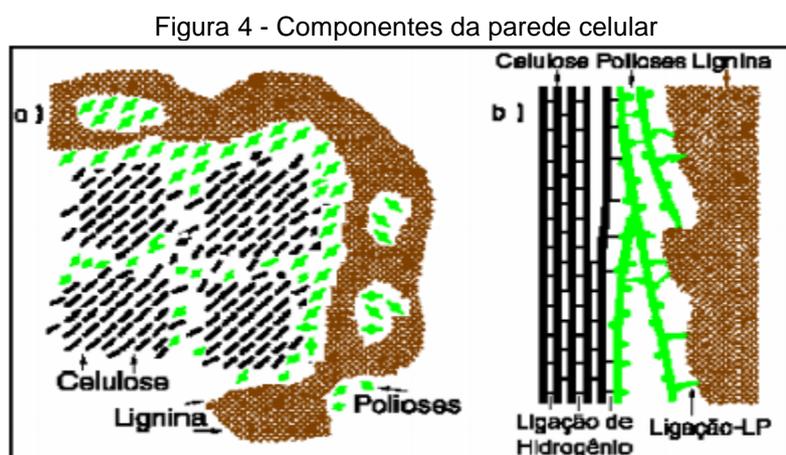


Fonte: Bragatto (2010)

Portanto, observando o gráfico a cima, é possível notar que com o decorrer dos anos a casca, que é um resíduo lignocelulósico, vem aumentando, e isso pode trazer benefícios, pois quanto maior a geração de resíduos, mais produtos será possível gerar.

### 4.3 Materiais Lignocelulósicos

As fibras vegetais são formadas por celulose, hemicelulose, lignina, que são os componentes majoritários (Figura 4), e em menores quantidades, substâncias nitrogenadas, corantes naturais, resinas e inorgânicos, sendo que a quantidades dos mesmos variam de acordo com o tipo de fibra (ROWELL, 2000; WOLF, 2011).



Fonte: Fengel (1989)

No Brasil e no mundo são muitas as fibras lignocelulósicas que podem ser processadas para proporcionar formas bioenergéticas mais preparadas e adequadas para o uso final, como por exemplo, bagaço de cana-de-açúcar, algodão, juta, curauá, abacaxi, madeira, coco, entre outras, e todas elas vão se diferenciar uma das outras, principalmente na quantidade dos seus componentes (ROWELL, 2000).

A parede celular das fibras vegetais é estruturada em múltiplas camadas, que compreende a lamela média (M), parede principal (P) e a parede secundária (S) (BLEDZKI, 1999).

Algumas fibras possuem elevados teores de lignina e hemiceluloses que podem dificultar o acesso à celulose. Como resultado, há baixo rendimento em qualquer reação que tenha o intuito de separá-la, como por exemplo, o pré-tratamento

(OGEDA et al., 2010). De acordo com a fibra, a quantidade dos componentes majoritários é bastante variável, conforme ilustrado na tabela 4.

Tabela 4 - Quantidade (em porcentagem) dos componentes lignocelulósicos majoritários de fibras vegetais

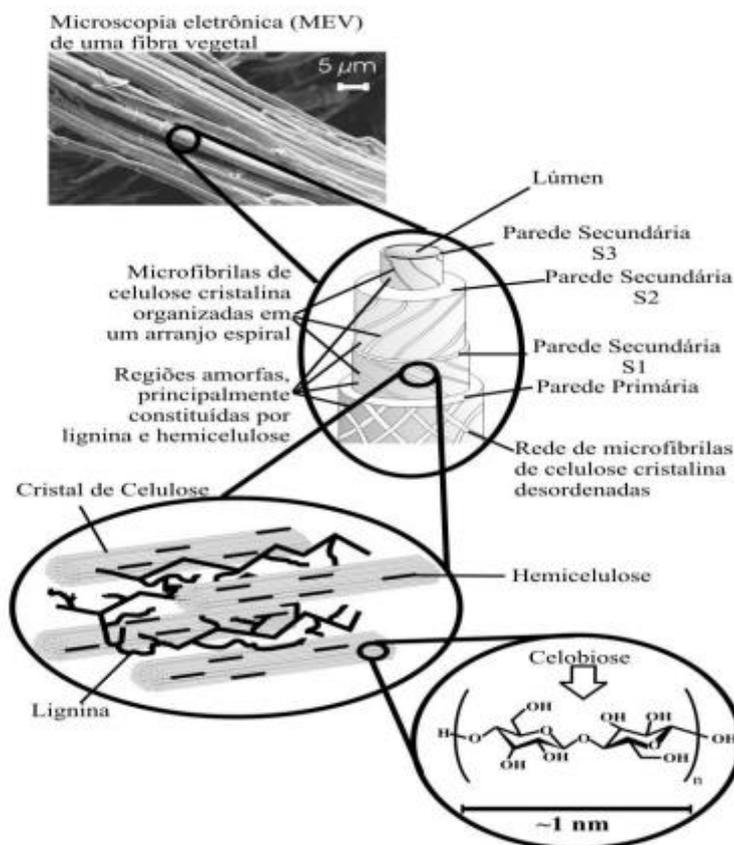
<b>Biomassa Lignocelulósica</b>	<b>Celulose (%)</b>	<b>Hemicelulose (%)</b>	<b>Lignina (%)</b>
<b>Palha de cana</b>	40-44	30-32	22-25
<b>Bagaço de cana</b>	32-48	19-24	23-32
<b>Madeira dura</b>	43-47	25-35	16-24
<b>Madeira mole</b>	40-44	25-29	25-31
<b>Talo de milho</b>	35	25	35
<b>Espiga de milho</b>	45	35	15
<b>Algodão</b>	95	2	0,3
<b>Palha de trigo</b>	30	50	15
<b>Sisal</b>	73,1	14,2	11
<b>Palha de arroz</b>	43,3	26,4	16,3
<b>Fragem de milho</b>	38-40	28	7-21
<b>Fibra de coco</b>	36,43	0,15-0,25	41-45
<b>Fibra de bananeira</b>	60-65	6-8	5-10
<b>Palha de cevada</b>	31-45	27-38	14-19

Fonte: Santos (2012)

Como existem vários tipos de fibras vegetais, as propriedades vão se diferenciar por diversos fatores, como composição química, dimensões das células, estrutura da fibra interna. Além disso, tem as propriedades mecânicas, que também são variáveis, pois vão depender da quantidade de celulose encontrada em cada tipo de fibra (CHIRAYIL et al., 2014).

A parede primária se forma durante o crescimento celular que, é envolvida pela parede secundária. Esta, por sua vez, é envolvida por três camadas (S1, S2 e S3). A camada S2 indica as propriedades mecânicas das fibras, cuja constituição é composta por microfibrilas helicoidalmente formadas por longas cadeias de celulose e organizadas no sentido da fibra (SILVA et al., 2009). (Figura 5)

Figura 5 - Estrutura da fibra vegetal de materiais lignocelulósicos



Fonte: Silva et al. (2009)

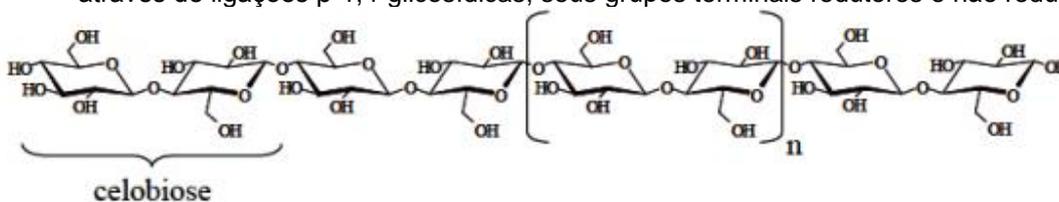
#### 4.3.1 Celulose

A celulose é um biopolímero que tem aumentado a sua competitividade em vários tipos de setores, tais como produção de papel, etanol, revestimentos, aditivos em materiais de construção, produtos farmacêuticos, entre outros, tudo isso por possuir demandas econômicas e ambientais (KLEMM et al., 2005).

A celulose  $((C_6H_{10}O_5)_n)$  é o polímero natural existente mais abundante da terra, é o componente essencial da parede celular vegetal, e por ser um recurso natural renovável, ela tem uma grande importância, pois pode vir a substituir os materiais derivados do petróleo (AGRAWAL et al., 2000). Sua estrutura é linear de alto peso molecular, formado por unidades e monossacarídeos, unidos por ligações glicosídicas ( $\beta$ -D-glucose), sendo a celobiose a sua unidade repetitiva. (KHALIL et al., 2014). Tem uma estrutura linear ou fibrosa na qual envolve seis grupos hidroxila que formam ligações de hidrogênio intra e intermolecular, onde o hidrogênio está sempre ligado ao flúor, nitrogênio ou oxigênio (SILVA et al., 2009). A celulose é uma molécula

que possui esse tipo de ligação, por apresentar o hidrogênio ligado ao oxigênio (Figura 6).

Figura 6 - Estrutura da celulose, formada pela união de moléculas de  $\beta$ - glicose (uma hexosana) através de ligações  $\beta$ -1,4-glicosídicas, seus grupos terminais redutores e não redutores



Fonte: Wolf (2011)

Nos vegetais, as moléculas de celulose se unem através de ligações de hidrogênio, arranjando-se em fibrilas que se ligam a hemicelulose e lignina. Portanto como existem vários polímeros que compõem o vegetal, é formado um material muito resistente à tração e insolúvel em vários tipos de solventes (DING, 2006).

As interações intermoleculares ocorrem entre unidade de glicose e moléculas adjacentes e tem como objetivo tornar a parede celular mais rígida. Já as interações intramoleculares ocorrem entre as unidades de glicose, que formam as fibrilas, e são estruturas ordenadas e responsáveis pela formação das fibras de celulose (SILVA et al., 2009). Essas fibrilas apresentam regiões altamente ordenadas, denominadas cristalinas, e essas se alternam com as menos ordenadas, denominadas regiões amorfas. Na região cristalina as fibras são mais resistentes mecanicamente do que na amorfa, e a fibra apresenta uma maior flexibilidade (VÁSQUEZ et al., 2007).

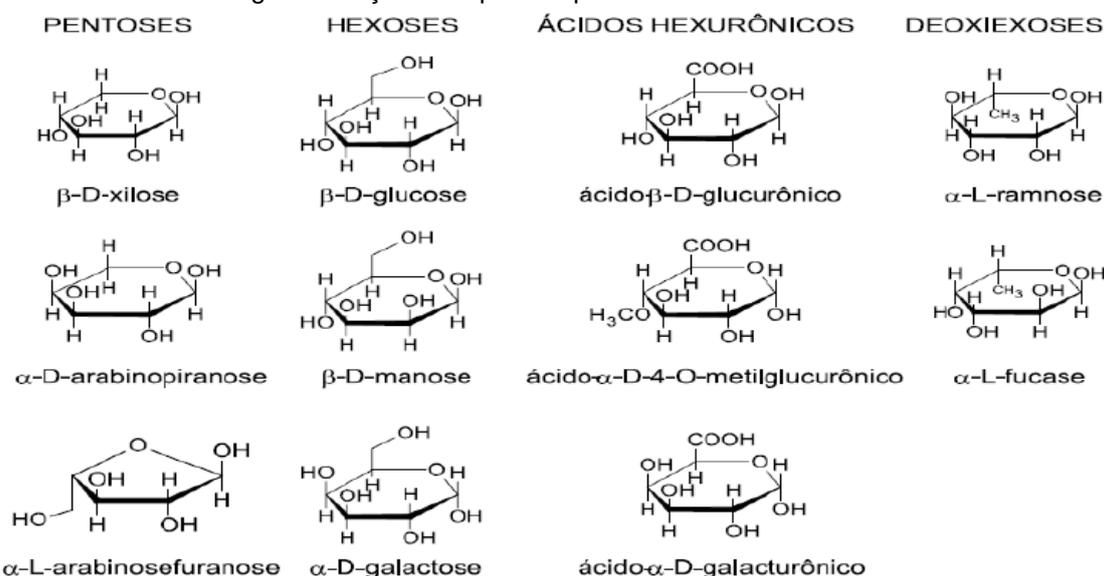
A celulose se diferencia dos outros componentes da fibra, por possuir uma maior estabilidade aos efeitos da degradação (mecânica, física, química ou térmica), isso acontece devido ao elevado grau de cristalinidade e polimerização da celulose (AGRAWAL et al., 2000).

#### 4.3.2 Hemicelulose

Hemicelulose pode ser definida como um grupo de polissacarídeos, composto de vários tipos de unidades de açúcares (JOHN et al., 2008), tais como xilose, galactose, glicose, arabinose e manose (Figura 7) (CASTRO, 2009). A hemicelulose tem a sua configuração irregular, baixo grau de polimerização (50 – 300), ausência de cristalinidade e baixa massa molecular, e todas essas características fazem com que

seja um componente totalmente diferente da celulose (Tabela 5) (JOHN et al., 2008; CASTRO, 2009).

Figura 7 - Açúcares que compõe as unidades da hemicelulose



Fonte: Adaptada de FENGEL (1989)

Tabela 5 - Diferenças entre Celulose e Hemicelulose

<b>Celulose</b>	<b>Hemicelulose</b>
Consiste em unidades de glicose ligadas entre si	Consiste em diferentes unidades de açúcares ligadas entre si
Tem grau de polimerização elevado	Tem grau de polimerização baixo
Forma arranjo fibroso	Não forma arranjo fibroso
Possui regiões cristalinas e amorfas	Possui somente regiões amorfas
É lentamente atacada por ácido	É rapidamente atacada por ácido
É insolúvel em álcali	É solúvel em álcali

Fonte: CASTRO (2009)

Outra característica da hemicelulose é ser responsável pela ligação entre a celulose e a lignina, o que não está ligada com a resistência e dureza das fibras (AGRAWAL et al., 2000). Além disso, a estrutura da hemicelulose pode variar dependendo do tipo de fibra lignocelulósica (bagaço de cana, curauá, algodão, entre outras). Algumas têm como objetivo firmar a parede celular por meio de pontes de hidrogênio com a celulose e de ligações covalentes com a lignina, outras servem como

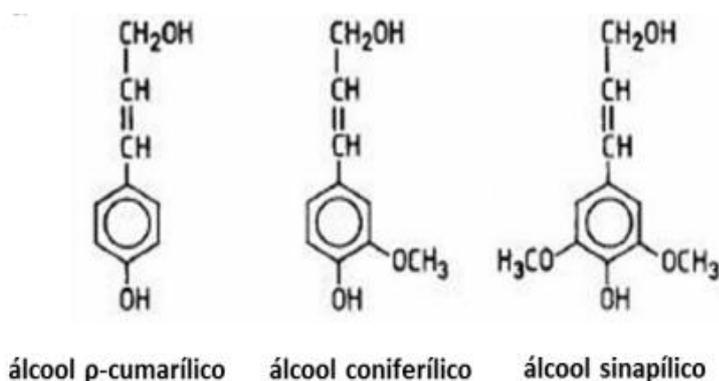
energia extracelular, como sistema de armazenagem de produtos e como mecanismo de retenção de água em sementes (WYMAN et al., 2005).

### 4.3.3 Lignina

Depois da celulose, a lignina é o segundo polímero mais abundante da terra, e tem como principal função unir as células da parede vegetal, funcionando como ligante natural das fibras, e assim conferindo-lhes maior rigidez nas paredes celulares (LIGNIN INSTITUTE, 2010). Portanto a lignina tem como principal característica dar suporte estrutural, impermeabilidade e resistência aos ataques microbianos e estresse oxidativo (PÉREZ et al., 2002). A lignina é um heteropolímero amorfo, possui na sua estrutura unidades de fenilpropano unidas entre si por vários tipos de ligações (ligações éter, ligações entre átomos de carbono, entre outros) (PÉREZ et al., 2002).

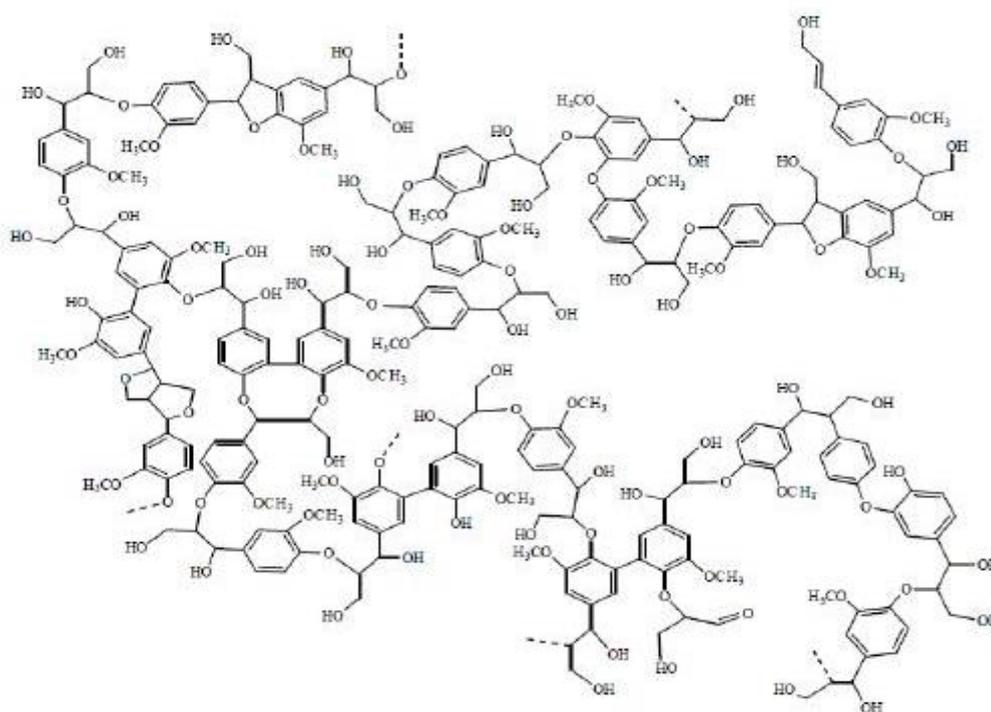
A lignina diferente da celulose, é uma molécula amorfa e complexas, esse polímero é formado por três unidades aromáticas de fenilpropano, sendo eles álcool coniferílico (guaiacil propanol), álcool cumarílico (p-hidroxifenil propanol) e álcool sinapílico (siringil propanol) (PÉREZ et al., 2002; ROWELL et al., 2005). Nas figuras 8 e 9, é possível verificar as unidades aromáticas presentes na molécula de lignina e sua estrutura.

Figura 8 - Unidades aromáticas presentes na molécula de lignina



Fonte: Moran et al. (2008)

Figura 9 - Estrutura da lignina



Fonte: Souto et al. (2015)

De todos os constituintes da parede celular, a remoção da lignina é o mais resistente a tratamentos químicos e biológicos. Muito se deve a sua força de adesão entre as fibras de celulose e a lignina.

A resistência aos tratamentos acontece pela existência de ligações covalentes entre as cadeias de lignina e os constituintes da celulose e hemicelulose. Alguns tipos de tratamentos são empregados para romper essas forças de adesão, e com isso remover o máximo de lignina e hemicelulose, deixando a celulose mais acessível para a obtenção da nanocelulose (MARABEZI, 2009).

#### **4.3.4 Extrativos**

São denominados extrativos, compostos químicos presentes em pequena proporção nos materiais lignocelulósicos, e apresentam baixo e médio peso molecular (HILLIS, 1962; ROWELL et al., 2005).

A qualidade e a quantidade de extrativos vão depender de espécie para espécie, variando do cerne mais interno para o recém-formado (ROWELL et al., 2005; OLIVEIRA et al., 2005). Além disso, esse componente pode ser facilmente removido utilizando solventes orgânicos, que também vai variar dependendo da espécie utilizada (PIMENTA, 2005; OLIVEIRA et al., 2005).

#### **4.4 Nanocelulose**

Devido a inúmeras questões ambientais, o interesse por fontes renováveis e resíduos agroindustriais vem despertando cada vez mais o interesse dos pesquisadores, no sentido de utilizar os mesmos para produzir novos materiais com valor agregado, ou seja, esse produto tem que ser economicamente viável, e compensar principalmente na reposição de nutrientes utilizando da adubação química (VIEIRA, 2005), utilizando processos sustentáveis capazes de gerar um menor impacto ambiental (BRITO, 1978; ROSA et al., 2011). Dessa forma, a produção de nanocelulose se torna um ponto importante, pois é obtida através de resíduos agrícolas e podem ser aplicadas em diversos setores.

As nanoceluloses são estruturas de celulose que possuem pelo menos uma das dimensões menor que 100 nm. Podem ser obtidas de diversos tipos de fontes, como algas, bactérias e plantas (SILVA; D'ALMEIDA, 2009).

A nanocelulose vem se destacando por possuir propriedades e desempenho superiores em relação às das fibras convencionais de celulose, além disso, está ligada diretamente a sustentabilidade, já que pode ser obtida através resíduos agrícolas, madeiras e fibras vegetais (KLEMM, 2011; MILANEZ et al., 2013; SORRENTINO, 2017).

É possível obter duas classes de nanocelulose a partir da celulose, tais como, nanofibrilas de celulose e nanocristais de celulose (ou “nanowhiskers”). As nanofibrilas apresentam seu perfil longo e flexível, são formadas por regiões amorfas e cristalinas, já os nanocristais apresentam cristalinidade elevada em relação às nanofibrilas (AZEREDO, 2009; KLEMM, 2011; DUFRESNE, 2012).

As nanopartículas de celulose vêm sendo estudada principalmente para ser utilizada como material de reforço em matrizes poliméricas, devido a sua capacidade em melhorar as propriedades mecânicas, ópticas, dielétricas, de barreira dentre outras, dessas matrizes (DUFRESNE, 2005; SILVA; D'ALMEIDA, 2009).

A produção de celulose em escala nanométrica apresentou um crescente avanço por apresentar alto módulo de elasticidade, bom resistência (mais forte que o aço e a fibra de vidro), grande área superficial específica, alta razão de aspecto e tem grande facilidade de atuar como reforço em baixas concentrações, além de ser biocompatível, possuir caráter não tóxico e ser biodegradável (BELBEKHOUCHE et al., 2011; BRINCHI et al., 2013). A nanocelulose pode ser aplicada na indústria farmacêutica, alimentícia, automobilística, papelaria, áreas médicas e produção de compósitos (SIRÓ, 2010; BRINCHI et al., 2013).

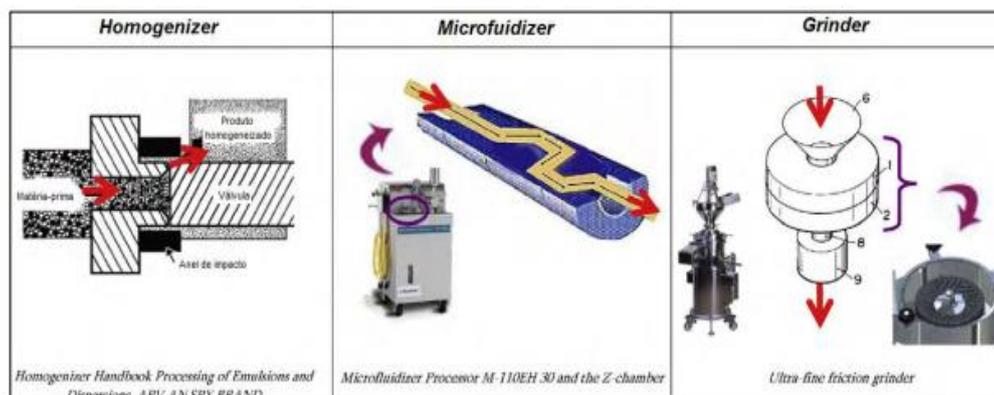
A nanocelulose pode ser produzida a partir de métodos químicos, físicos e biológicos, utilizando vários tipos de equipamentos e combinações de tratamentos químicos, enzimáticos e/ou mecânicos, como por exemplo, o *electrospinning* (eletrofiação), hidrólise ácida e enzimática, sonicação, refinação e ultrassom (FRONE et al., 2011).

#### **4.5 Obtenção da nanocelulose**

A obtenção da nanocelulose a partir de fibras lignocelulósicas acontece em duas fases. A primeira é a etapa de pré-tratamento, onde ocorre a remoção parcial da lignina e hemicelulose, seguido do branqueamento onde acontece a remoção total desses componentes, deixando apenas a celulose exposta e homogeneização da matéria-prima (MOON, 2011).

A segunda etapa desse processo consiste no isolamento dos domínios cristalinos da estrutura celulósica, e isso acontece utilizando normalmente processos mecânicos, hidrólise enzimática e hidrólise ácida (SIQUEIRA et al., 2010; MOON, 2011).

Esses métodos mecânicos podem ser realizados utilizando homogeneizadores de alta pressão, moedores, refinadores ou mesmo tratamentos de ultrassom de alta intensidade (Figura 10) (STELE, 2009; MOON, 2011; SPENCE, 2011).



Fonte: LAVOINE et al. (2012)

#### 4.5.1 Grinder

O *grinder* é um processo mecânico utilizado para produção de nanocelulose. Esse método opera com dois discos, um deles é usado em modo de rotação e o outro em modo estático, e entre os dois existe uma abertura, onde acontece a fibrilação do material (ABE et al., 2007). É um moinho microfibrilador, cujo mecanismo consiste na quebra de ligações de hidrogênio por meio de forças de cisalhamento (SIRÓ, 2010). Esse processo de fibrilação acontece na parede celular do vegetal, essa estrutura é formada por ligações de hidrogênio que são quebradas através da aplicação da força de cisalhamento gerada pelos discos de moagem do *grinder* (IWAMOTO et al., 2007).

#### 4.6 Aplicações da Nanocelulose

A nanocelulose pode ser aplicada em diversos setores, como por exemplo, indústria de papel, fármacos e cosméticos, produção de produtos para o setor de construção civil, embalagens, indústria eletrônica e elétrica, setor têxtil, anti-chama, artigos esportivos como tênis e bolas de boliche, nos modernos tratamentos terapêuticos, entre outros (DELGADO, 2010). Outra aplicação para a nanocelulose é a produção de bionanocompositos, que são caracterizados por possuir pelo menos uma de suas dimensões na escala nanométrica

A nanotecnologia pode ser aplicada na medicina com o uso de nanodispositivos, que tem a função de enviar o medicamento com uma maior precisão somente para as células comprometidas, melhorando os efeitos colaterais e obtendo uma maior eficiência nos tratamentos (WHITESIDES, 2005; NASCHIE, 2006).

Outra aplicação é a medicina regenerativa, que tem como objetivo a reconstrução dos tecidos doentes ou perdidos, utilizando os tecidos nanoestruturados (REVERCHON et al., 2009; ZHANG, 2009).

Na parte de cosméticos, tem como vantagem a utilização de nanopartículas em formulações, estabelecendo melhoria de vários ingredientes, aumentando a penetração de vitaminas, maior eficácia e tolerância (MU, 2010). Portanto, a nanocelulose pode ser utilizada em uma série de aplicações, além de possuir um elevado potencial económico e inovador.

#### **4.7 Pré-tratamento das Fibras**

Existem vários tipos de pré-tratamentos com diversos efeitos e rendimentos, a escolha vai depender da fibra lignocelulósica que vai ser utilizada. Esse tipo de processo pode ser classificado em físicos, químicos, físico-químico e biológicos (MOOD et al., 2013; BRINCHI et al., 2013). O pré-tratamento é empregado para a remoção da lignina e hemicelulose, restando apenas a celulose. Na tabela 6 é possível observar alguns tipos de pré-tratamentos e as mudanças ocorridas na estrutura das fibras lignocelulósicas.

Tabela 6 - Tipos de pré-tratamento e suas mudanças nos componentes das fibras

Pré-tratamentos	Características composicionais			Vantagens	Desvantagens	
	Celulose	Hemicelulose	Lignina			
<b>Físico</b>	Moinho de bolas	Intensiva diminuição do grau de cristalinidade	Não remove	Não remove	Redução de cristalinidade	Alto consumo de energia
	Ácido diluído	Pouca despolimerização	80-100% de remoção	Pouca remoção, mas ocorre mudança da estrutura	Condições médias, alta produção de xilose	Difícil recuperação do ácido, corrosivo e relativamente custoso
<b>Químico</b>	Hidróxido de sódio	Inchação significativa	Considerável solubilidade	Considerável solubilização, >50%	Remoção efetiva de ésteres	Reagente de alto custo, recuperação alcalina
	Organo-solv	Considerável inchação	Solubilização quase completa	Solubilização quase completa	Alta produção de xilose, efetiva deslignificação	Recuperação de solvente, alto custo
<b>Biológico</b>	Micro biológico	20-30% de despolimerização	Acima de 80% de solubilização	Aproximadamente 40% de deslignificação	Baixo requerimento de energia, efetiva deslignificação	Perda de celulose, baixa taxa de hidrólise
<b>Combinado</b>	Explosão a vapor	Pouca despolimerização	80-100% de remoção	Pouca remoção, mas ocorre mudança da estrutura	Energia eficiente, nenhum custo de reciclagem	Degradação da xilana como produto inibitório

Fonte: Adaptado de Santos et al. (2012)

#### 4.7.1 Pré-tratamento Físico

O pré-tratamento físico tem como objetivo a fragmentação da biomassa lignocelulósica, através de pulverização, trituração ou moagem. Esse processo tem a capacidade de reduzir o tamanho e o grau de cristalinidade da fibra celulósica, e causam a quebra de longas cadeias moleculares, no entanto, não há remoção da lignina e nem de celulose. Para esse pré-tratamento, normalmente há um alto consumo de energia (SANTOS et al., 2012).

#### **4.7.2 Pré-tratamento Químico**

O pré-tratamento químico é todo aquele que utiliza substância química (Hidróxido de Sódio; Hidróxido de Cálcio) para a abertura das fibras e solubilização da hemicelulose e lignina (SANTOS et al., 2012).

Um tipo de pré-tratamento químico, é o que utiliza soluções alcalinas diluídas em condições operacionais moderadas de temperatura e pressão, esse pode ser chamado como pré-tratamento alcalino, normalmente é realizado utilizando uma solução de NaOH (BARBOSA, 2011) e tem como objetivo remover ceras, graxas e parcialmente lignina e hemicelulose que estão presentes na superfície da fibra (BELTRAMI, 2015).

Portanto, o tratamento alcalino é um processo capaz de remover parcialmente a hemicelulose, lignina e outras ceras presentes na fibra, e com isso ocasionando um aumento da rugosidade superficial da fibra, melhorando a sua resistência mecânica (BENINI, 2011). Os resultados obtidos no tratamento alcalino vão depender da concentração de solução alcalina, da temperatura e do tempo do processo (ALBINATE et al., 2013).

Após o tratamento alcalino, as fibras passam a ter uma maior tensão superficial e diâmetro menor, isso acontece devido a remoção quase total da hemicelulose e lignina, tendo como resultado uma melhor adesão com a matriz polimérica (SHREEKUMA et al., 2009).

#### **4.7.3 Pré-tratamento Biológico**

O pré-tratamento biológico tem como princípio a inoculação utilizando micro-organismos, como por exemplo, bactérias e fungos, que agem sobre o substrato (casca de eucalipto), degradando principalmente a lignina, sem ocasionar uma grande perda de celulose e hemicelulose (SCHMIDT, 2003). Esse tipo de tratamento não utiliza altas temperaturas e contribui com o meio ambiente, pois não tem necessidade de adição de produtos químicos, tais como hidróxido de sódio, hipoclorito, entre outros (MOOD et al., 2013).

O tratamento biológico consome pouca energia, mas é necessário um tempo elevado para o rompimento da biomassa, além de apresentar um alto custo (MOOD et al., 2013). Tanto o pré-tratamento biológico como os outros, tem a vantagem de ser realizados em combinados uns com os outros, e isso tem como objetivo aproveitar

os benefícios de ambos pré-tratamentos, reduzir, eliminar os problemas e reduzir custo (MOOD et al., 2013).

#### **4.7.3.1 Fungos**

Os fungos são capazes de gerar produtos de importância econômica. Como por exemplo, o de podridão branca, que são responsáveis pela degradação de lignina, e tem como objetivo destruir a parede celular vegetal, causando a transformação dos polissacarídeos em açúcares de fácil assimilação (AGUIAR, 2011).

Existem três tipos de espécies fúngicas, tais como: fungos de podridão branca, mole e marrom. A escolha vai depender do processo e dos constituintes da madeira (RAYNER; BODDY, 1988).

Na podridão branca ocorre a degradação dos componentes primários da degradação, como é o caso da lignina. Na podridão mole, atinge apenas os polissacarídeos, deixando um resíduo lignolítico alterado. E na podridão marrom acontece a degradação da celulose e da hemicelulose (BLANCHETTE, 2000).

#### **4.7.3.2 Fungo de Podridão Branca**

Os fungos de podridão branca pertencem aos basidiomicetos e tem como função degradar os componentes químicos estruturais da madeira, tais como celulose, hemicelulose, mas principalmente a lignina (CARLILE, 1996).

Para a degradação de resíduos agrícolas, como é o caso da casca, é necessário que os fungos que os colonizam produzam enzimas que são responsáveis pela degradação do material lignocelulósico (CHANG e MILES, 2004; DEACON, 2006; BARTON; NORTHUP, 2011). O ataque dos fungos de podridão branca faz com que a madeira perca a sua cor natural, tornando a esbranquiçada, como consequência da destruição de seus pigmentos (CARLILE, 1996).

Esses fungos que tem como função a degradação desse tipo de material são conhecidos como saprofiticos e são responsáveis pela ciclagem dos nutrientes estocados sob a forma de lignina e celulose presentes no material lignocelulósico (CHANG; MILES, 2004; DEACON, 2006; BARTON; NORTHUP, 2011).

O fungo *Pycnoporus sanguineus* faz parte dos fungos causadores da podridão branca, eles possuem uma cor alaranjada e são amplamente distribuídos em ambientes tropicais e subtropicais, sobre diversos substratos, tais como *Eucalyptus*

*spp.*, *Evea spp.*, troncos de *Quercus spp.*, entre outros (TEIXEIRA 1997; LABORATÓRIO DE ECOLOGIA, 2014). Esse tipo de fungo consegue degradar compostos de difícil degradação, como é o caso da lignina. Isso acontece devido ao conjunto de enzimas como tirosinases,  $\alpha$ -amilases,  $\beta$ -glucosidases, xilanases, lignina, peroxidase e lacases. Pode ser utilizado em indústrias biotecnológicas, na produção de etanol e branqueamento de papel, devido a grande quantidade de produtos enzimáticos que esse fungo produz (LABORATÓRIO DE ECOLOGIA, 2014).

## 5 MATERIAIS E MÉTODOS

Os procedimentos utilizados para a produção desse trabalho foram escolhidos com base em literaturas e alguns testes realizados em laboratório.

Os ensaios e análises foram elaborados no laboratório de Resíduos Sólidos e Compósitos (RESIDUALL), do Departamento de Bioprocessos e Biotecnologia da Faculdade de Ciências Agrônômicas (FCA-UNESP, Botucatu/SP), laboratório do Departamento de Ciências Florestais (FCA-UNESP, Botucatu/SP e Instituto de Química – USP/ São Paulo.

A casca de eucalipto da espécie *Eucalyptus grandis* foi doada pela empresa Eucatex, localizada na cidade de Botucatu.

### **5.1 Preparo da Casca de Eucalipto**

A casca de eucalipto, foi mantida em estufa a 52°C por 72 horas, até obter umidade abaixo de 5%, e em seguida moída em um moinho de facas tipo Willey (Figura 11), utilizando uma peneira de 2 mm de diâmetro e armazenados em sacos plásticos até seu uso.

Figura 11 - Moinho de facas tipo Willey



Fonte: Acervo pessoal Ana Carolina Vieira

### **5.2 Pré-tratamento**

O pré-tratamento da casca foi feito utilizando 2 métodos: 1) Tratamento Biológico utilizando o fungo *Pycnoporus sanguineus*; 2) Tratamento Alcalino em reatores pequenos seguido de Branqueamento da celulose. Esses dois tipos de pré-tratamentos foram realizados, com o objetivo de avaliar qual obteve uma maior

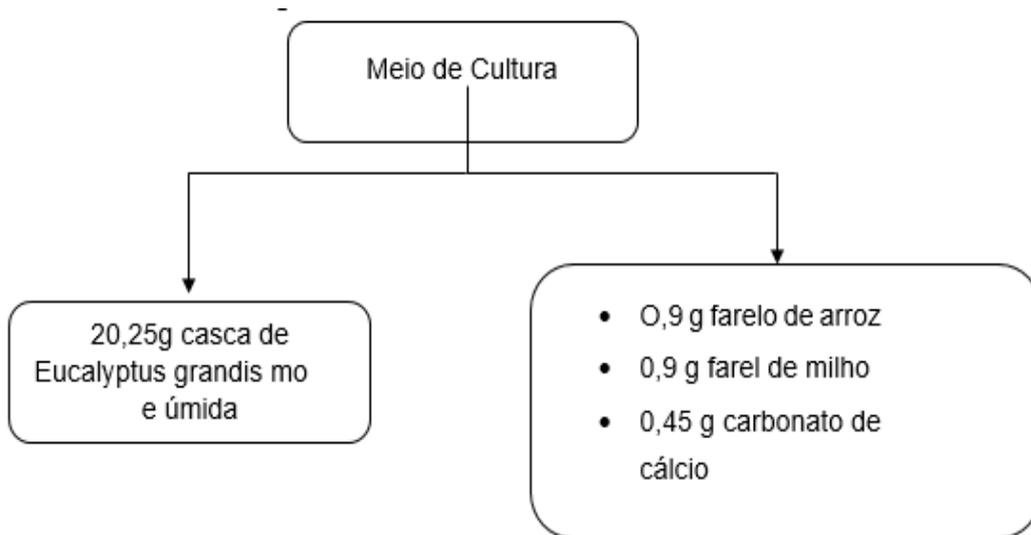
eficiência no processo de remoção da lignina e hemicelulose. Após esses pré-tratamentos a casca passou pelo processo de *grinding*, a fim de obter a nanocelulose.

### **5.2.1 Pré-tratamento Biológico**

O pré-tratamento biológico foi realizado em três etapas, que são elas: 1) Preparo do meio de cultura; 2) Preparo do inóculo; 3) Degradação da casca utilizando os fungos a fim de remover parte da lignina e hemicelulose, deixando a celulose exposta.

- **Meio de Cultura**

Para o preparo do meio de cultura optou-se por utilizar a casca enriquecida, que é a casca de eucalipto, juntamente com farelo de arroz, farelo de milho e carbonato de cálcio. O meio de cultura foi estabelecido após a realização de alguns testes apenas com casca de eucalipto in natura, e através desses ensaios foi possível observar que o fungo não conseguia fazer a sua colonização naquele meio, portanto foi necessário escolher certos componentes que tem como função fornecer os nutrientes essenciais para que o fungo consiga se desenvolver e fornecer mais nutrientes para essa espécie. Esse meio de cultura escolhido está representado na figura 12 (EIRA; MINHONI, 1997).

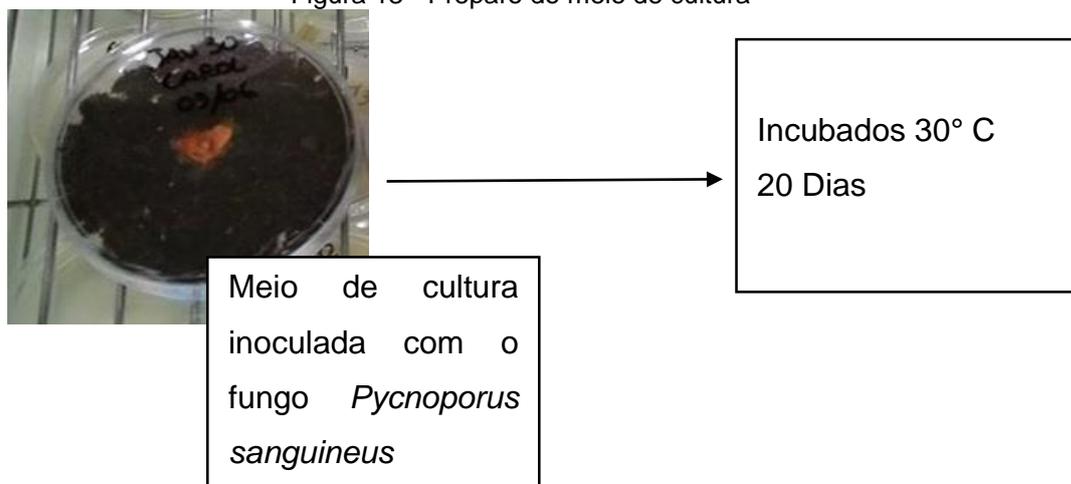


Após o preparo do meio de cultura, a casca enriquecida foi homogeneizada, e dividida em 15 placas de Petri, contendo 1,5 g de meio de cultura em cada uma delas. Em seguida essas placas foram esterilizadas em autoclave a 120° C, pressão de 1 atm, durante 15 minutos.

- **Preparo do linóculo**

Após o processo de autolavagem, as placas de Petri com o meio de cultura foram inoculadas com *Pycnoporus sanguineus*, como descrito na (Figura 13).

Figura 13 - Preparo do meio de cultura



O período de 20 dias foi escolhido através da realização de alguns testes, onde foi observado que esse tempo é suficiente para o fungo colonizar todo o volume do substrato.

- **Degradação da Casca**

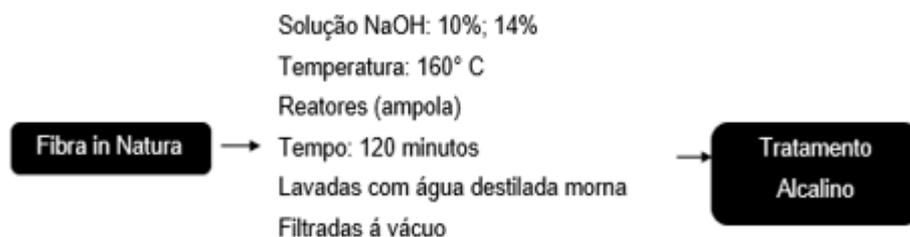
Para essa etapa do pré-tratamento biológico foram separados 15 Erlenmeyers de 150 mL, cada um deles contendo 13,5 g de casca de eucalipto enriquecida (182,25 g casca de eucalipto; 8,1 g farelo de arroz; 8,1 g farelo de milho; 4,05 g carbonato de cálcio).

O tratamento biológico se deu início após os 20 dias da incubação do inoculo, onde após esse período, cada placa de Petri contendo o inoculo foi transferido para os Erlenmeyers. Em seguida esses frascos foram incubados em BOD a 30° C, pressão de 1 atm, durante o tempo estipulado para o tratamento biológico.

O tratamento biológico foi realizado durante 7, 14, 21 e 31 dias, após isso se realizou uma análise de Número Kappa, para verificar em qual tempo a casca de eucalipto apresentou um resultado melhor.

### **5.2.2 Pré-Tratamento Alcalino**

O pré-tratamento alcalino foi realizado no laboratório do Departamento de Ciências Florestais (UNESP/FCA) e seguindo a metodologia descrita por Rocha et al. (2012) com modificações. Dessa forma para a realização desse procedimento foi utilizado reatores (ampola), com capacidade de 100 mL na proporção de 1:10 m/v para o tratamento hidrotérmico, utilizando soluções de NaOH 10% e 14%, sendo que esse procedimento está descrito na Figura 14.



Após o tratamento, as fibras foram lavadas com água destilada morna para remoção dos demais componentes da casca e filtradas a vácuo.

### 5.3 Número Kappa

Após a realização de todos os pré-tratamentos, foi realizado a análise de Número Kappa, que de acordo com a Norma Brasileira ISO 302 é usado especificamente para uma indicação do teor de lignina residual ou da capacidade de branqueamento da pasta celulósica. Esta Norma se aplica a todos os tipos de pastas químicas ou semi-químicas que tenham o número de Kappa na faixa de 1 a 100.

Deseja obter uma polpa de celulose após os pré-tratamentos com um valor de Número Kappa de ordem 10 e 17. Quanto maior for o valor do Número Kappa, maior será o teor de lignina presente na polpa celulósica, mais intenso será o processo de branqueamento. O Número Kappa foi determinado através de um sistema montado para titulação, conforme figura 15. As soluções foram preparadas como descritas na Norma Brasileira ISO 302.

- Ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) – serão adicionados 112 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  em 600 mL de água e depois de esfriar serão diluídos para 1L de água.
- Iodeto de potássio (KI) – serão dissolvidos 83g de KI em um frasco volumétrico de 500 mL.
- Permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ) – serão dissolvidos 1,5805g de ( $\text{KMnO}_4$ ) em um frasco volumétrico de 500 mL.
- Tiosulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) – serão dissolvidos 24,825g de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  em um frasco volumétrico de 500 mL.

Figura 15 - Agitador eletromagnético



Fonte: Acervo pessoal de Ana Carolina Vieira

#### **5.4 Peneiramento**

Após a realização dos pré-tratamentos, as fibras foram moídas novamente, utilizando um moinho e peneiradas utilizando malhas mesh, 40 e 60 para remoção de impurezas. O jogo de peneiras foi colocado em um agitador eletro-magnético e após 15 minutos as fibras foram recolhidas (Figura 16).

Figura 16 - Agitador eletromagnético



Fonte: Acervo pessoal de Ana Carolina Vieira

#### **5.5 Caracterização Química e Análises**

### 5.5.1 Determinação do Teor Percentual de Umidade

O teor de umidade da casca de eucalipto foi determinado pelo método TAPPI 264 cm-97, que tem como objetivo verificar a quantidade de água presente na fibra.

Em uma balança analítica foi pesado em um cadinho previamente tarado, aproximadamente 1g de casca de eucalipto úmida ( $P_i$ ), em seguida colocado em estufa a 105° C durante 4 horas. Após o tempo determinado, o cadinho foi retirado, colocado em um dessecador de sílica gel até resfriar e pesado novamente ( $P_f$ ). O teste de teor de umidade foi realizado 5 vezes e o cálculo utilizado foi conforme a seguinte Equação (1).

$$TU\% = \frac{(P_f - P_i)}{P_f} \times 100 \quad \text{Equação (1)}$$

Onde: TU%: teor percentual de umidade da amostra;  $P_f$ : massa do recipiente e da amostra úmida, em g;  $P_i$ : massa do recipiente e da amostra seca, em g. Esse processo foi realizado 5 vezes para a fibra In natura, afim de obter uma média.

### 5.5.2 Caracterização Química

As análises de caracterização química foram realizadas com a casca de eucalipto in natura, e com a casca submetida ao pré-tratamento biológico, alcalino e combinado. E essas análises têm como objetivo quantificar os teores de celulose, hemicelulose, lignina, extrativos e cinzas.

- **Teor de Extrativos**

O teor de extrativos foi analisado seguindo o método da norma TAPPI 204 om-88. Foi pesado em cartuchos extratores (saquinhos feitos de papel de filtro) 2,0 g de amostra (peso seco). Extraíu-se em Soxhlet com utilizando álcool-tolueno (1:2) durante 8h. Em seguida substituiu-se a mistura de álcool-tolueno por álcool 96% e extraíu-se novamente por 8h. Após esse período, os saquinhos foram removidos do Soxhlet e extraídos com água quente durante 3h. As amostras ficaram secando durante uma semana dentro dos próprios saquinhos, em seguida retiradas e pesadas. O cálculo foi realizado conforme a Equação (1)

$$\text{Resíduo (\%)} = \left( \frac{\text{massa extrativo}}{2} \right) * 100 \quad \text{Equação (1)}$$

Onde: massa de extrativo: (massa da casaca antes da extração) – (massa da casca depois da extração)

- **Teor de Lignina**

A determinação de lignina foi realizada utilizando a norma TAPPI 222 om-83. Para a realização desta análise, foi pesado 1 g de amostra (peso seco) e colocados em saquinhos feitos de papel filtro. As amostras foram transferidas para um béquer e adicionado 15 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 72% a uma temperatura de 18-20°C, por 2 horas, homogeneizando periodicamente.

Após essa etapa, a amostra foi transferida para um Erlenmeyer de 1 L, contendo 560 mL de água deionizada e mantida em ebulição durante 4 horas, mantendo-se o volume constante. Após deixar a lignina sedimentar totalmente, filtrou-se através de um cadinho de vidro sintetizado com o auxílio de uma bomba à vácuo, em seguida o cadinho foi seco em estufa e pesado. O cálculo foi realizado conforme a Equação (2).

$$\text{Resíduo (\%)} = \left( \frac{\text{massa resíduo}}{1} \right) * 100 \quad \text{Equação (2)}$$

- **Teor de Holocelulose**

A determinação do teor de holocelulose foi analisado utilizando a norma TAPPI T257 om-85. Para essa análise foi pesado em balança analítica, 3,0 g de amostra seca sem extrativos, e colocado em um Erlenmeyer de 500 mL, juntamente com 120 mL de água destilada, e em seguida colocado em banho-maria a 70° C. Uma solução de 2,5 g de NaClO<sub>2</sub> e 1 mL de ácido acético glacial será adicionado a cada hora durante 2 horas. Após 3 horas de agitação constante, o material foi retirado e filtrado utilizando uma bomba á vácuo.

Com base no peso do funil sem a amostra (MF); massa da amostra (MA); e na massa do funil somada a massa de holocelulose, após a secagem em estufa (MFH), pode se calcular o teor de holocelulose (TH%), conforme a Equação (3).

$$TH (\%) = \frac{MFH - MF}{MA} \times 100 \quad \text{Equação (3)}$$

- **Teor de Celulose**

A determinação do teor de celulose foi realizada utilizando a norma TAPPI 203 om-99. Para essa análise foi pesado 1,0 g de holocelulose seca (obtida no item !teor de holocelulose), adicionou-se 15 mL de solução de NaOH diluída a 17,5% m/v, após 2 minutos o material foi triturado e adicionado 40mL de água destilada junto do material. Esse material foi transferido para um funil e filtrado utilizando uma bomba á vácuo, em seguida o precipitado que ficou no funil foi seco em estufa e pesado. Para calcular o teor de celulose usou-se a Equação (4).

$$Resíduo (\%) = \left( \frac{masse\ resíduo}{massa\ holocelulose} \right) \times 100 \quad \text{Equação (4)}$$

- **Teor de Hemicelulose**

O teor de hemicelulose pode foi realizado conforme a Equação (5).

$$Hemicelulose (\%) = (massa\ holocelulose - massa\ celulose) \times 100 \quad \text{Equação (5)}$$

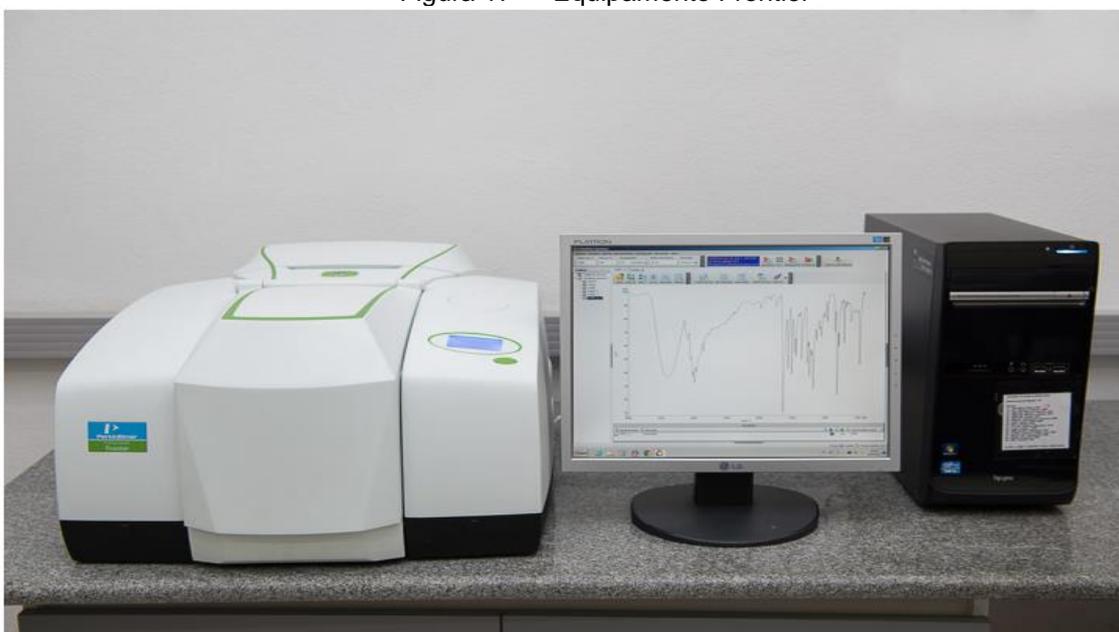
### **5.5.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho – FTIR**

A técnica de Espectroscopia na região do Infravermelho é utilizada para identificar um composto ou investigar sua composição química. Para realizar as medidas, a radiação no infravermelho passa através da amostra, é comparada com

aquela transmitida na ausência de amostra e o espectrômetro registra o resultado na forma de bandas de absorção (Central Analítica – USP, 2014).

A identificação da composição química foi realizada com a casca de eucalipto *in natura*, com as cascas com o tratamento químico de 10 e 14 % e com as cascas submetidas ao tratamento biológico 7, 14, 21 e 31 dias. Essa análise foi realizada por Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) utilizando a técnica de pastilha em KBr, que é para sólidos, em um equipamento Rigaku – MiniFlex (Figura 17), em intervalo de frequência entre 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  e com massa de aproximadamente 5,0 mg.

Figura 17 - - Equipamento Frontier



Fonte: Central Analítica – USP (2014)

#### **5.5.4 Análise Termogravimétrica (TGA)**

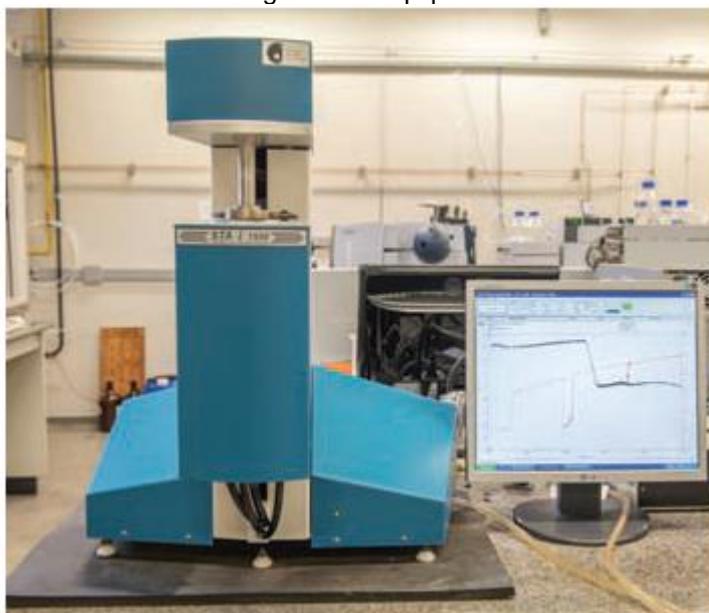
As análises por termogravimetria (TGA) foram realizadas em um equipamento (Figura 18) TA Instruments (TGA Q500 V20.13 Build 39), no intervalo da temperatura ambiente até 400°C, com taxa de aquecimento de 5°C/min e massa da amostra de acordo com as normas de ensaio termogravimétrico em aproximadamente 2,0 mg. O gás de arraste foi ar sintético com fluxo de 60 mL/min.

Essa análise Termogravimétrica (TGA) foi realizada pois oferece informações sobre o comportamento dos materiais diante de um aumento progressivo de temperatura. Com o auxílio de gráficos é possível analisar e comparar as curvas de

picos e com isso visualizar o comportamento dos tratamentos (MORÁN, 2008). Essa técnica permite determinar qual a temperatura limite em que a amostra adquire uma composição química fixa, a temperatura que acontece a decomposição e as reações, como desidratação, oxidação, combustão, decomposição, entre outras (ALMEIDA, 2005).

A avaliação térmica foi realizada para os tratamentos que demonstraram melhor desempenho na caracterização química, que foi o tratamento químico 14 % (NaOH) e o tratamento biológico de 14 dias.

Figura 18 - Equipamento Frontier



Fonte: Central Analítica – USP (2014)

### **5.5.5 Difração de Raios X**

Essa técnica tem como principal objetivo identificar quais as substâncias cristalinas presentes nas amostras, caracterizando-se por análise qualitativa. A partir dessas análises, são obtidos difratogramas que permitem a identificação das fases cristalinas, e isso acontece por meio de picos (CORREIA, 2011). A existência ou não de determinados compostos no material que estão em análise acontece com a comparação entre fichas cristalográficas de referência de materiais puros, com o difratograma obtido com o material em estudo (CORREIA, 2011).

As análises de índice de cristalinidade foram realizadas empregando-se a Difração de Raios-X (DRX), utilizando um Difratorômetro de Raios X, Rigaku, modelo Miniflex®. O intervalo de ângulo utilizado foi de  $\theta:2\theta$  (theta:2theta), variando de  $2^\circ$  -

$140^\circ / 2\theta$  (2theta), utilizando um tubo de cobre estacionário como fonte de Raios-X ( $K\alpha_{1,2}$  ;  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$  ; aproximadamente 8,0 keV) e a equação usada está abaixo apresentada (Equação 6).

$$IC = \left( \frac{I_2 - I_1}{I_2} \right) \times 100$$

Equação (6)

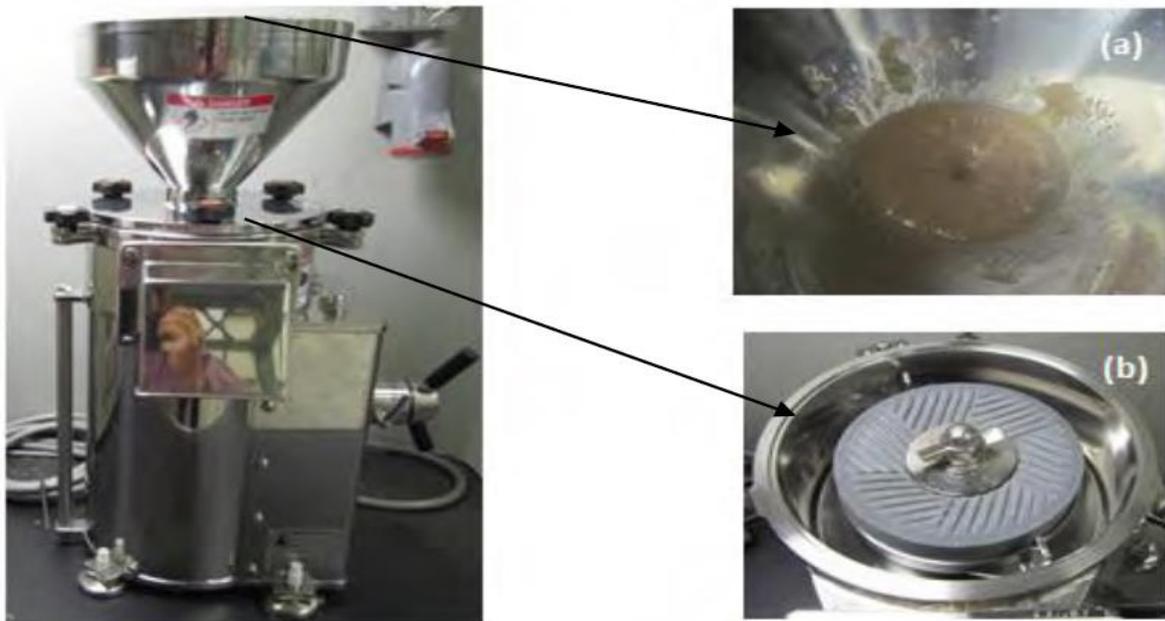
Onde:  $I_1$  é a altura referente a  $2\theta = 17$  e  $I_2$  é a altura referente a  $2\theta = 23$

### **5.5.6 Isolamento dos Domínios Cristalinos/ Produção de Nanocelulose**

Uma das possíveis formas de geração dessas nanoestruturas denominada celulose nanofibrilada/ nanocelulose, é utilizando um moinho fibrilador denominado *grinder*, cujo mecanismo consiste na quebra de ligações de hidrogênio por meio de forças de cisalhamento ocasionando individualização das fibras (SIRÓ; PLACKETT, 2010)

O *Grinder* consiste em um disco rotatório e um disco fixo com uma abertura ajustável entre eles para que por meio do contato mecânico as fibras de celulose sejam desfibriladas através de forças de cisalhamento geradas pelas pedras de desfibrilação (Figura 19).

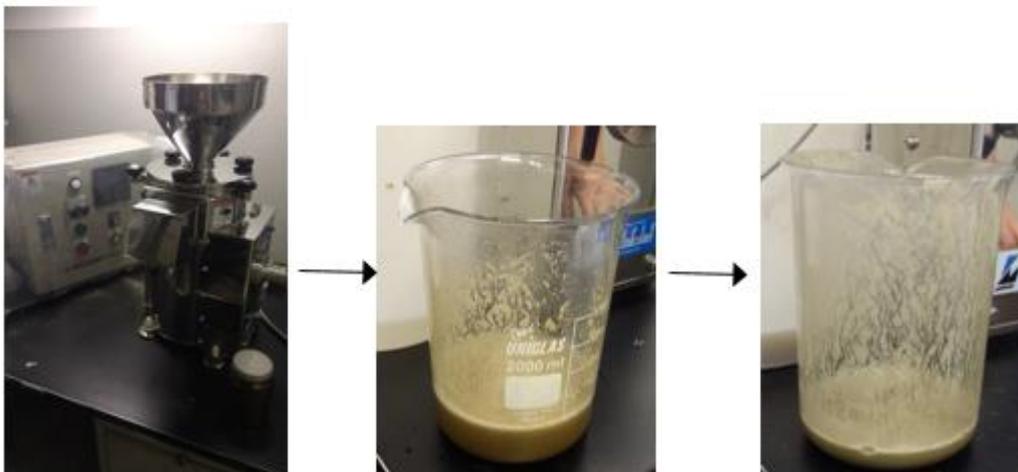
Figura 19 - Mecanismo de funcionamento do Grinder: (a) Grinder (Supermasscolloider Mini MKCA 6-2, Masuko Sangyo Co.) com detalhe da alimentação de polpa e (b) posicionamento do disco inferior (em rotação) de moagem (MKGA 6-80#).



Fonte: CORREIA (2015)

Esse processo de isolamento dos domínios cristalinos foi realizado utilizando o *Grinder Supermasscolloider Mini MKCA 6-2*, Masuko Sangyo Co, com uma corrente de 6 A, a 1700 rpm, a distância dos discos foi mantida a 35 nm e foram realizados apenas 10 ciclos. Esse processo pode ser visto através da figura 20.

Figura 20 - Processo de obtenção da nanocelulose através do *Grinder*



Fonte: Acervo pessoal de Ana Carolina Vieira

### **5.5.7 Microscopia Eletrônica de Varredura**

As micrografias das amostras foram realizadas para a análise morfológica de superfície e verificação da estrutura das fibras, observar se o pré-tratamento aplicado foi eficaz.

As amostras que passaram pelo pré-tratamento alcalino 10% NaOH, foram recobertas por uma camada de ouro de espessura de 6 nm. As micrografias foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura da marca FEI, modelo Magellan 400 I (Laboratório de Caracterização Estrutural da Universidade Federal de São Carlos, SP). O tamanho das fibras foi mensurado pelo programa Image J.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 Caracterização Química e Análises

#### 6.1.1 Determinação do Teor Percentual de Umidade

Essa análise visa calcular a quantidade de matéria seca presente na casca de eucalipto *in natura*, ou seja, sem nenhum tratamento, seja ele físico químico ou biológico. Na tabela 7 é apresentado o valor percentual de umidade da casca de eucalipto *in natura*.

Tabela 7 - Percentual de umidade da casca de eucalipto *E. grandis*

Casca de Eucalipto	Cadinho 1 (%)	Cadinho 2 (%)	Cadinho 3 (%)	Cadinho 4 (%)	Cadinho 5 (%)	Média (%)
Percentual de umidade	78	77	75	76	78	76,8

Segundo Foelkel (2010), a densidade das cascas de eucalipto *E. grandis* são baixas, aproximadamente 0,28% e umidade em torno de 71,8%. Esse valor de umidade está muito próximo ao que seria obtido na máxima saturação do material que é cerca de 70%. Portanto, o valor de 76,8% está próximo aos encontrados na literatura. Com isso é possível identificar que a quantidade de matéria seca da casca de eucalipto é de 23,2% e essa parte é constituído por celulose, hemicelulose, lignina, extrativos, entre outros.

#### 6.1.2 Componentes da Casca de *E. grandis*

Encontra-se na literatura diversos valores para os componentes da fibra de eucalipto: 40-45% celulose, 15-35 hemicelulose e 21-25% lignina (MOKFIENKSKI, 2004; FOEKEL, 2010). No presente estudo, os valores encontrados de celulose, lignina e hemicelulose foram próximos os da literatura: 45%, 22% e 32% respectivamente. Em relação à hemicelulose o valor alto é preocupante, pois o alto

percentual da mesma dificuldade o pré-tratamento e com isso tornando o processo demorado e com custo elevado (SHIMOYAMA; BARRICHELO,1991).

Tabela 8 - Teor de celulose

Tratamento	Tara	PST	PS	Teor de celulose (%)
<i>In natura</i>	50,4557	51,1587	0,703	45,4
Tratamento Químico 10%	46,8991	47,8024	0,9033	54,2
Tratamento Químico 14 %	47,8620	48,7389	0,8769	53
Tratamento Biológico 7 dias	50,8869	51,6011	0,7142	48,7
Tratamento Biológico 14 dias	48,6359	49,3606	0,7247	48,10
Tratamento Biológico 21 dias	51,0555	51,7734	0,7179	48
Tratamento Biológico 31 dias	50,9095	51,5924	0,6829	45,2

Tabela 9 - Teor de Lignina

Tratamento	Tara	PST	PS	Teor de Lignina (%)
<i>In natura</i>	51,3396	51,5631	0,2235	22,35
Tratamento Químico 10%	50,5344	50,6141	0,0797	7,97
Tratamento Químico 14 %	49,78,09	49,8586	0,0777	7,77
Tratamento Biológico 7 dias	47,3744	47,6330	0,2586	25,86
Tratamento Biológico 14 dias	50,4128	50,5607	0,1479	14,79
Tratamento Biológico 21 dias	50,7430	50,8887	0,1457	14,57
Tratamento Biológico 31 dias	50,8447	50,9898	0,1451	14,51

Tabela 10 - Teor de Holocelulose

Tratamento	Tara	PST	PS	Teor de Holocelulose (%)
<i>In natura</i>	49,3702	50,9198	1,5496	77,48
Tratamento Químico 10%	48,5513	50,2184	1,6671	83,36
Tratamento Químico 14 %	50,6002	52,2555	1,6553	82,76
Tratamento Biológico 7 dias	40,8125	42,3096	1,4971	74,86
Tratamento Biológico 14 dias	48,0882	49,5945	1,5063	75,31
Tratamento Biológico 21 dias	48,3014	49,7973	1,4959	74,79
Tratamento Biológico 31 dias	50,8134	52,3259	1,5125	75,62

Tabela 11 - Teor de Hemicelulose

Tratamento	Teor de Hemicelulose (%)
<i>In natura</i>	32,08
Tratamento Químico 10%	29,16
Tratamento Químico 14 %	29,76
Tratamento Biológico 7 dias	26,16
Tratamento Biológico 14 dias	27,21
Tratamento Biológico 21 dias	26,79
Tratamento Biológico 31 dias	30,42

Tabela 12 - Teor de Extrativos

Tratamento	Tara	PST	PS	Teor de Extrativos (%)
<i>In natura</i>	47,3086	48,2468	0,9382	6,18
Tratamento Químico 10%	49,2939	50,2356	0,9417	5,83
Tratamento Químico 14 %	54,4065	55,3299	0,9234	7,66
Tratamento Biológico 7 dias	49,2682	50,2206	0,9524	4,76
Tratamento Biológico 14 dias	49,3276	50,2263	0,8987	10,13
Tratamento Biológico 21 dias	48,6160	49,4970	0,8810	11,90
Tratamento Biológico 31 dias	45,7315	46,6159	0,8844	11,56

Analisando todos os valores dos componentes celulares citados acima (celulose, lignina, holocelulose, hemicelulose e extrativos) da casca de eucalipto *in natura* e pré-tratadas, é possível observar que em todos os tratamentos houve uma mudança dos teores conforme apresentados na tabela 13, onde está compilado todos os resultados obtidos das tabelas anteriores: tabelas 8, 9, 11 e 12.

Tabela 13 - Comparação dos componentes vegetais *in natura* e pré-tratadas

Tratamento	Celulose (%)	Lignina (%)	Hemicelulose (%)	Extrativos (%)
<i>In natura</i>	45,4	22,45	32,08	6,18
Tratamento Químico 10%	54,2	7,97	29,16	5,83
Tratamento Químico 14 %	53	7,77	29,76	7,66
Tratamento Biológico 7 dias	48,7	25,86	26,16	4,76
Tratamento Biológico 14 dias	48,10	14,79	27,21	10,13
Tratamento Biológico 21 dias	48	14,57	26,79	11,90
Tratamento Biológico 31 dias	45,2	14,51	30,42	11,56

A partir da tabela 13 é possível verificar que a caracterização realizada apresentou para a casca de eucalipto *E. grandis* majoritariamente celulose, seguido de hemicelulose e apresentou baixo teor de lignina. Tais valores sugerem que o material tem um potencial para a produção de nanocelulose (BONDANCIA, 2016). Portanto, analisando a mesma tabela acima (Tabela 13), observou – se que entre os pré-tratamentos químicos (NaOH), o melhor foi o de 10%, e entre os biológicos foi o de 14 dias.

O tratamento biológico 31 dias não demonstrou total eficiência, pois apenas na hemicelulose ele obteve um melhor desempenho, os outros componentes se igualaram, portando não se torna eficaz, além disso, é um pré-tratamento mais demorado, consome mais energia e com isso aumenta os custos.

### 6.1.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

Os macrocomponentes que constituem a biomassa (hemicelulose, celulose e lignina) possuem comportamentos térmicos diferentes e, a partir das análises termogravimétricas, é possível compreender melhor os efeitos da temperatura no processo de degradação.

Moran et al. (2008) reportaram que em atmosfera inerte a hemicelulose e a lignina são os primeiros a se degradar, por volta dos 200°C, sendo que a lignina persiste até a temperatura de 700°C, enquanto que a hemicelulose pirolisa completamente aos 315°C. A celulose vai de 315°C até 400°C.

Figura 21 - Curva de TGA da casca de eucalipto tratada com 10% de NaOH.

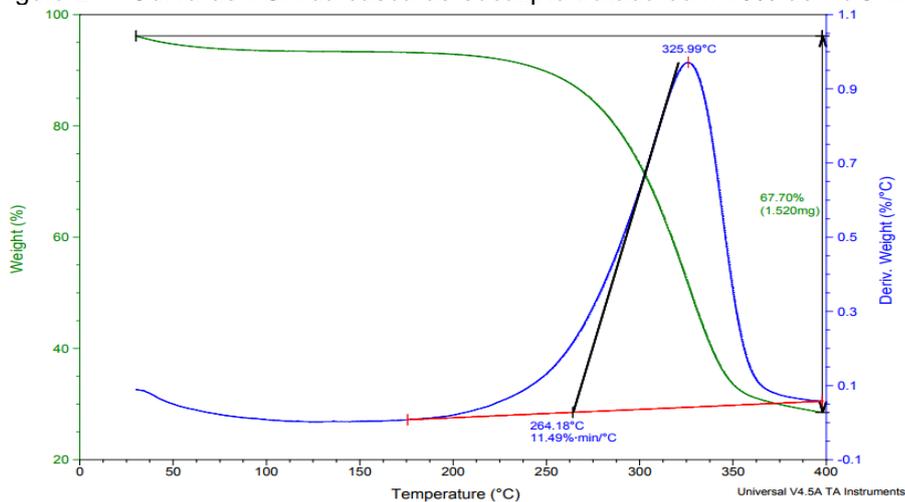
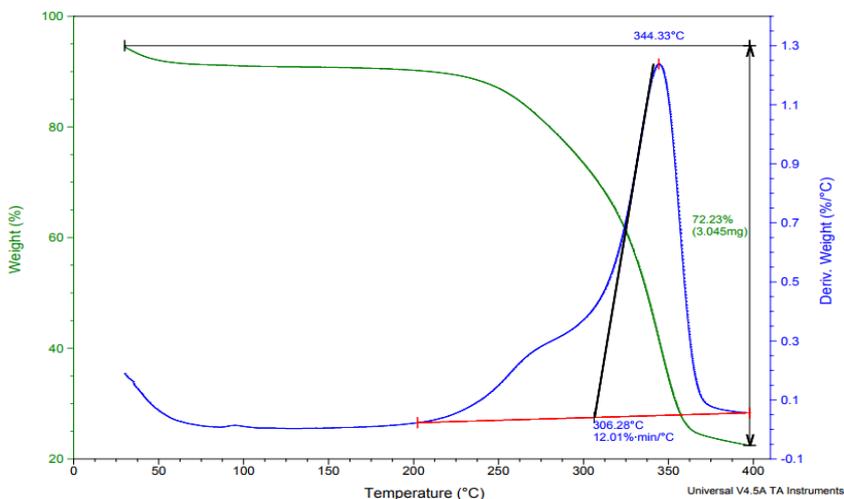


Figura 22 - Curva de TGA da casca de eucalipto tratada biologicamente por 14 dias.



Portanto, analisando os gráficos acima, para o pré-tratamento alcalino (Figura 21), além da perda de água, a hemicelulose e a lignina iniciam sua degradação mais rapidamente, por volta de 175 °C, enquanto que no gráfico do pré-tratamento biológico (Figura 22) isso acontece por volta de 200°C.

Conforme citado por Moran et al. (2008), a lignina começa se degradar por volta de 200°C, indicando que a 175°C (Figura 21) a lignina se estabilizou mais rapidamente. Isso pode ter acontecido devido aos resíduos alcalinos ainda presentes na amostra, provocando assim a oxidação da lignina.

No gráfico da figura 21, a pirólise completa da hemicelulose vai até aproximadamente 326 °C, iniciando assim a perda de celulose, chegando até 400°C, já no gráfico da figura 22, isso acontece mais tarde, aos 344°C, tornando assim o pré-tratamento alcalino (Figura 21) mais eficaz em relação ao pré-tratamento biológico (Figura 22).

#### **6.1.4 Difração de Raios X (DRX)**

A análise de difração de Raios-X, foi utilizada para estudar as alterações na estrutura cristalina da casca de eucalipto submetida a dois tipos de pré-tratamento que apresentaram um melhor resultado na caracterização química. Os picos do gráfico de difração de Raios-X indicam a cristalinidade da matéria. A lignina tem característica amorfa, enquanto a celulose é majoritariamente cristalina (TASKER et al., 1994). Portanto, um aumento na área cristalina do gráfico significa que houve uma remoção da lignina e/ou parte amorfa da celulose, e em qualquer um desses casos pode acontecer um aumento a acessibilidade da área cristalina da celulose (TASKER et al., 1994). Conforme Tasker et al. (1994), a celulose de tipo I é caracterizada pelos picos  $2\theta = 23^\circ$ ,  $21^\circ$ ,  $17^\circ$  e  $15^\circ$ .

As figuras 23 e 24 apresentam os gráficos da análise de difração de Raios-X da casca de eucalipto pré-tratada com NaOH 10% e biologicamente por 14 dias, pois foram os dois pré-tratamentos que apresentaram melhores resultados na análise química.

Figura 23 - Casca de eucalipto pré-tratada biologicamente por 14 dias.

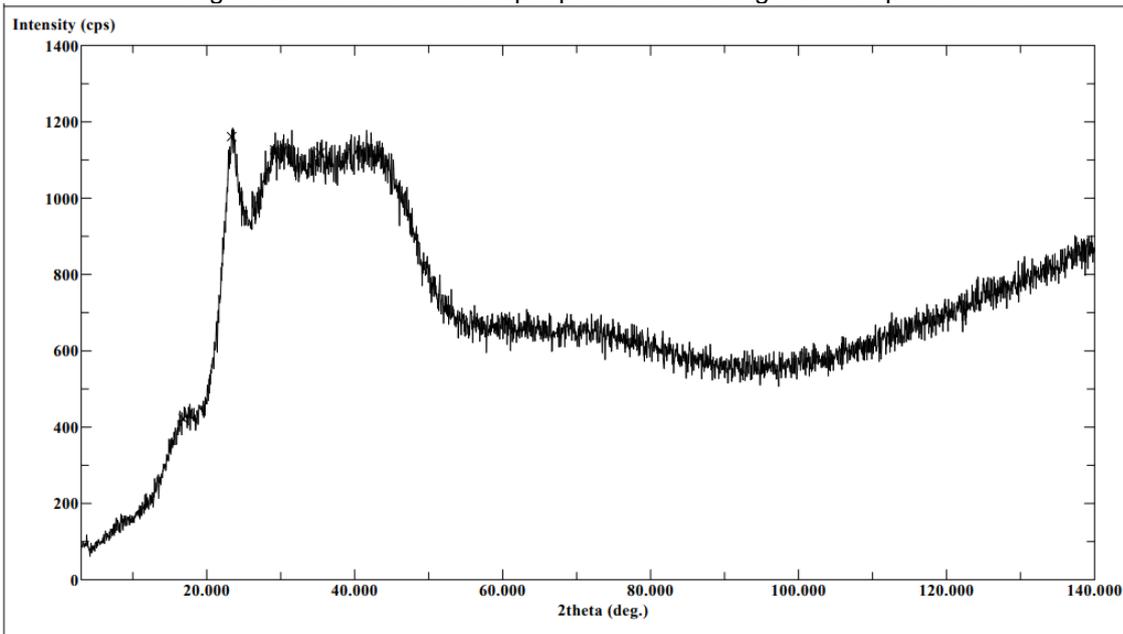
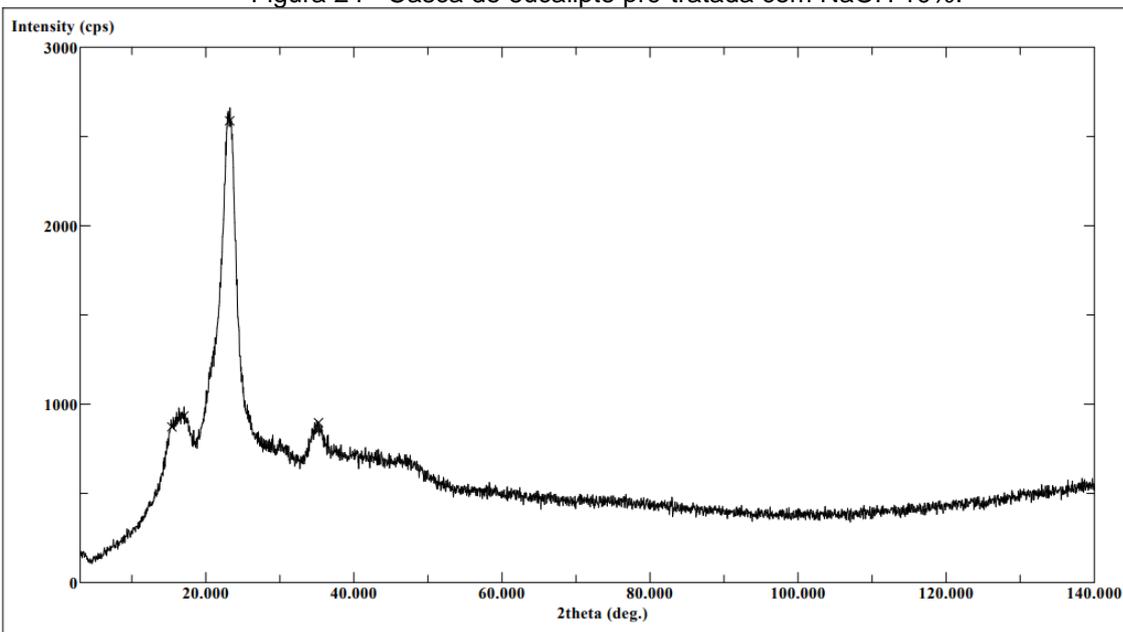


Figura 24 - Casca de eucalipto pré-tratada com NaOH 10%.



O pré-tratamento biológico 14 dias (Figura 23), apresenta características mais amorfas em relação ao pré-tratamento utilizando NaOH 10% (Figura 24). Isso pode ser observado na diferença dos picos entre os dois gráficos.

O gráfico de pré-tratamento utilizando NaOH 10% (Figura 24) é característico de celulose tipo I, pois possui três picos correspondentes, tornando-o mais cristalino, já o gráfico do pré-tratamento biológico 14 dias (Figura 23), possui apenas um pico

correspondente a celulose tipo I, tornando-o mais amorfo, além disso o IC referente a cada pré-tratamento mostra essa diferença, sendo IC= 56,52% referente ao pré tratamento químico e IC= 52,4% referente ao pré-tratamento biológico. Portanto, partir dessa análise foi possível observar que o pré-tratamento alcalino utilizando 10% de NaOH para a casca de eucalipto é o mais indicado para a produção de nanocelulose (LENGOWSKI, 2013).

O índice de cristalinidade pode ser calculado a partir da Equação 11

$$IC = \left(1 - \frac{I_1}{I_2}\right) \times 100 \quad \text{Equação (11)}$$

Onde: I1 é a mínima intensidade referente ao material amorfo e I2 é a máxima intensidade referente ao pico de cristalinidade de gráfico.

#### **6.1.5 Espectroscopia na Região do Infravermelho – FTIR**

É uma técnica utilizada para obter um espectro infravermelho de absorção ou emissão de um sólido, líquido ou gás. Um espectrômetro FTIR coleta simultaneamente dados de alta resolução espectral em uma ampla faixa espectral. Isso confere uma vantagem significativa sobre um espectrômetro dispersivo, que mede a intensidade em uma faixa estreita de comprimentos de onda de cada vez. A técnica de Espectroscopia de Infravermelho é um método de análise que apresenta evidências da presença de grupos funcionais presentes na estrutura de substâncias, podendo ser usada para identificar um composto ou investigar sua composição química. Na tabela 14, são mostrados os principais picos de absorção característicos para ligninas de madeira dura, que são do tipo guaiacila-siringila, ligninas de madeiras moles, que são do tipo guaiacila (G); e gramíneas, que são do tipo guaiacila-siringila-*p*-hidroxifenila (G-S-H) (SALIBA et al., 2001).

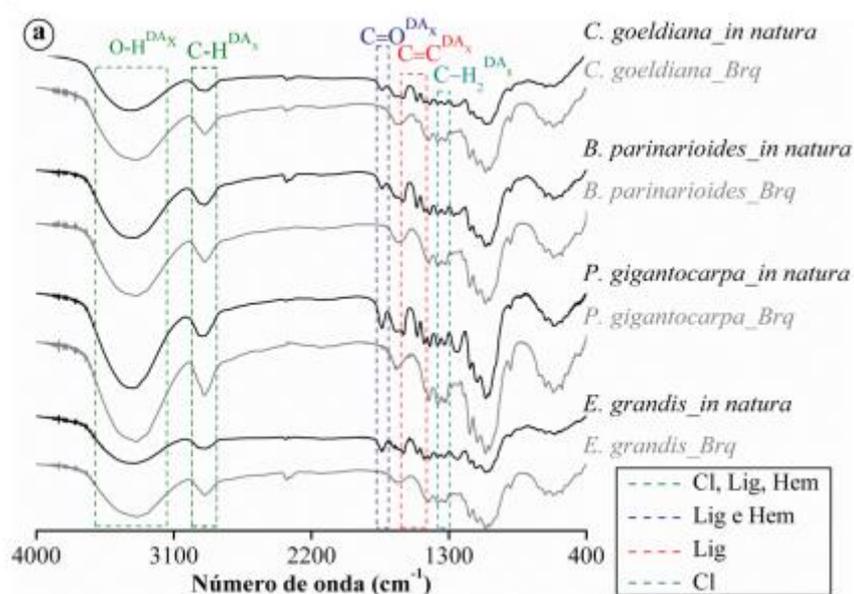
Tabela 14 - Picos de absorção do FTIR das ligninas diversas.

COMPRIMENTO DE ONDA (CM <sup>-1</sup> )			
Madeira Mole (G)	Madeira Dura (G-S)	Gramínea (G-S-H)	Atribuição
3400	3400	3400	Grupos hidroxílico
3000	3000	3000	C-H aromático
2936	2936	2936	C-H alifático
2850	2850	2850	C-H alifático
1720-1700	1720-1690		C = O não conjugada
1675-1660	1660-1650		C = O Conjugada
		1656	C = O Cetonas conjugadas <i>p</i> -substituídas
		1673	Ácido <i>p</i> -cumárico
1470-1460	1470-1460	1470-1460	C-H de grupos metílicos
1430-1415	1430-1415		C-C de anéis aromáticos
			C-H de grupos metílicos
1270	1275	1265	C-O de anéis guaiacílicos
	1240-1230		C-O de anéis siringílicos
			C-O de anéis guaiacílicos
			C-O de fenóis
		1235	Unidades sinapila e <i>p</i> -cumarila
1140	1085		C-O de álcoois secundários
865-815	915-815	870	C-H aromáticos

Fonte: Adaptada por Sarkanen e Ludwig (1971); Jung e Himmelsbach (1989); Morais (1992)

A Figura 25 apresenta vários tipos de eucaliptos, sendo ele *in natura* e sofrendo uma etapa de pré-tratamento chamado de branqueamento. Através dele, é possível verificar o comportamento do eucalipto *E. grandis in natura* e comparar com os pré-tratamentos realizados nesse estudo.

Figura 25- Análise de Infravermelho de vários tipos de eucalipto in natura e branqueados.



Na figura 25 observam-se dois picos largos no início do espectro, onde o grupo OH absorve aproximadamente  $3500\text{ cm}^{-1}$  e apresenta banda larga e intensa, devido a sua formação axial (KLEMM, 2011). A absorção correspondente à deformação axial assimétrica de C-H é típica de materiais orgânicos e sua banda de alta intensidade é possível observar a aproximadamente  $2890\text{ cm}^{-1}$  (SILVERSTEIN et al., 2000; ALEMDAR; SAIN, 2008). Esses primeiros picos são referentes à celulose, os outros de menor intensidade são referentes à lignina e hemicelulose.

Figura 26 - Análise de Infravermelho para a casca de eucalipto pré-tratada biologicamente por 7 dias.

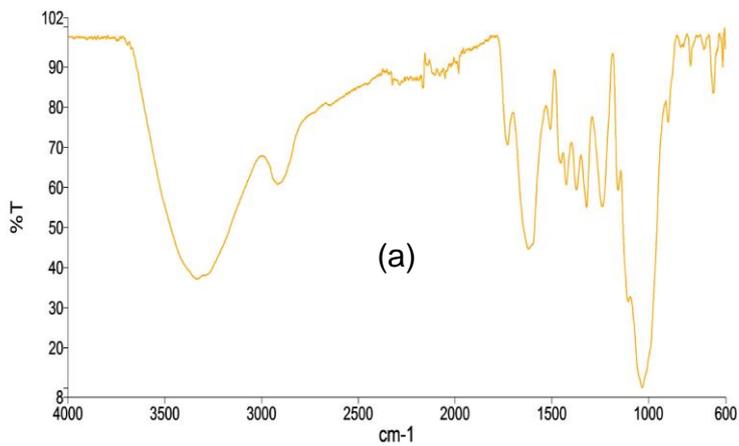


Figura 27 - Análise de Infravermelho para a casca de eucalipto pré-tratada biologicamente por 14 dias.

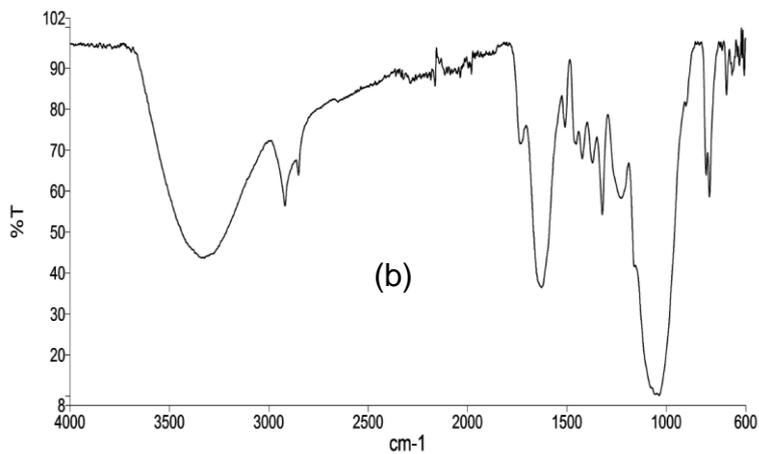


Figura 28 - Análise de Infravermelho para casca de eucalipto pré-tratada biologicamente por 21 dias.

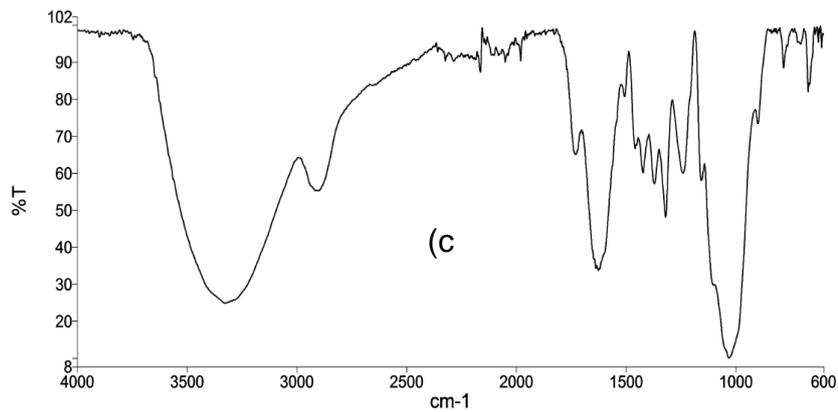


Figura 29 - Análise de Infravermelho para casca de eucalipto pré-tratada por 31 dias.

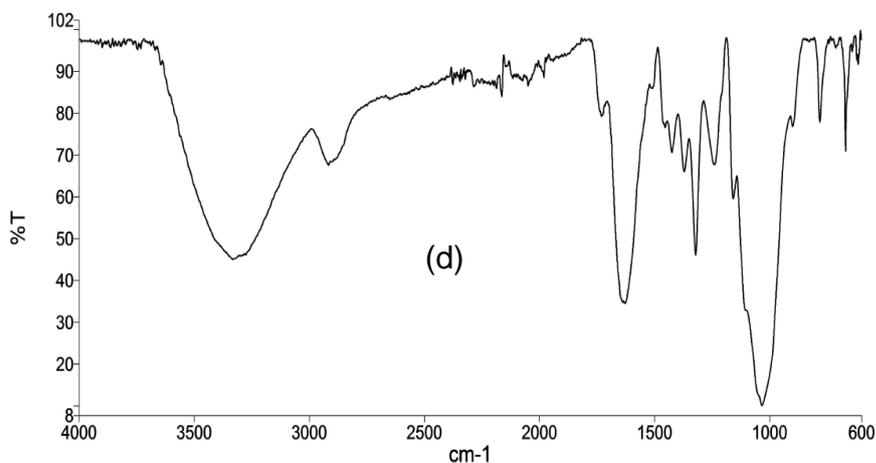
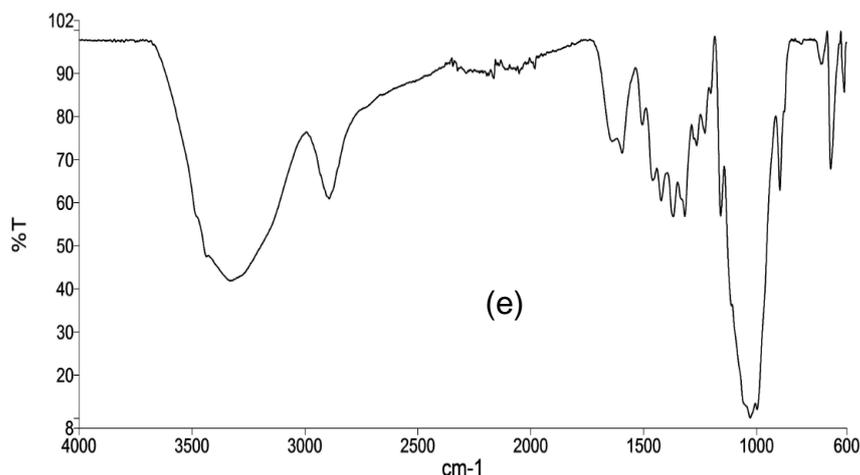


Figura 30 - Análise de Infravermelho da casca de eucalipto pré-tratada com NaOH 10%.



Yang et al. (2007) descreveram que as bandas referentes às ligações químicas da celulose são 3400 - 3200 e 1050, a hemicelulose é indicada pela banda 1765 – 1715, e a lignina é indicada por 3 ligações referentes as bandas: 1270, 1430-1470 e 1450-1630.

Comparando os gráficos das figuras 26, 27, 28, 29 e 30 em relação ao gráfico da figura 25 é possível notar que nenhum deles apresentou muita alteração. Todos eles apresentam os picos correspondentes à celulose, hemicelulose e lignina na mesma intensidade e conforme descrito na literatura. Com essa análise não é possível determinar qual o melhor pré-tratamento a ser utilizado na casca para a produção de nanocelulose.

### 6.1.7 Microscopia Eletrônica de Varredura

A partir das micrografias, observou-se que celulose nanofibrilada não é homogênea, haja visto que se observaram os feixes de nanofibras e fibras que não foram fibriladas. Isso pode acontecer devido a existência de grupos hidroxila na superfície das fibras, que reagem e causam aglomeração (SIMMERMANN et al., 2004; PLACKETT, 2010)

A partir do programa Image J foi encontrado a espessura média das fibras (Tabela 15), porém através programa Image J, mostradas na análise de MEV (Figura 31) não é possível dizer se são ou não nanofibrilas de celulose já que algumas fibras parecem estar danificadas. Talvez o pré-tratamento alcalino 10% tenha sido muito severo. Além disso, nas imagens abaixo é possível perceber uma grande quantidade de outros contaminantes.

Figura 31 - Micrografias das fibras de pré-tratamento alcalino 10% NaOH.

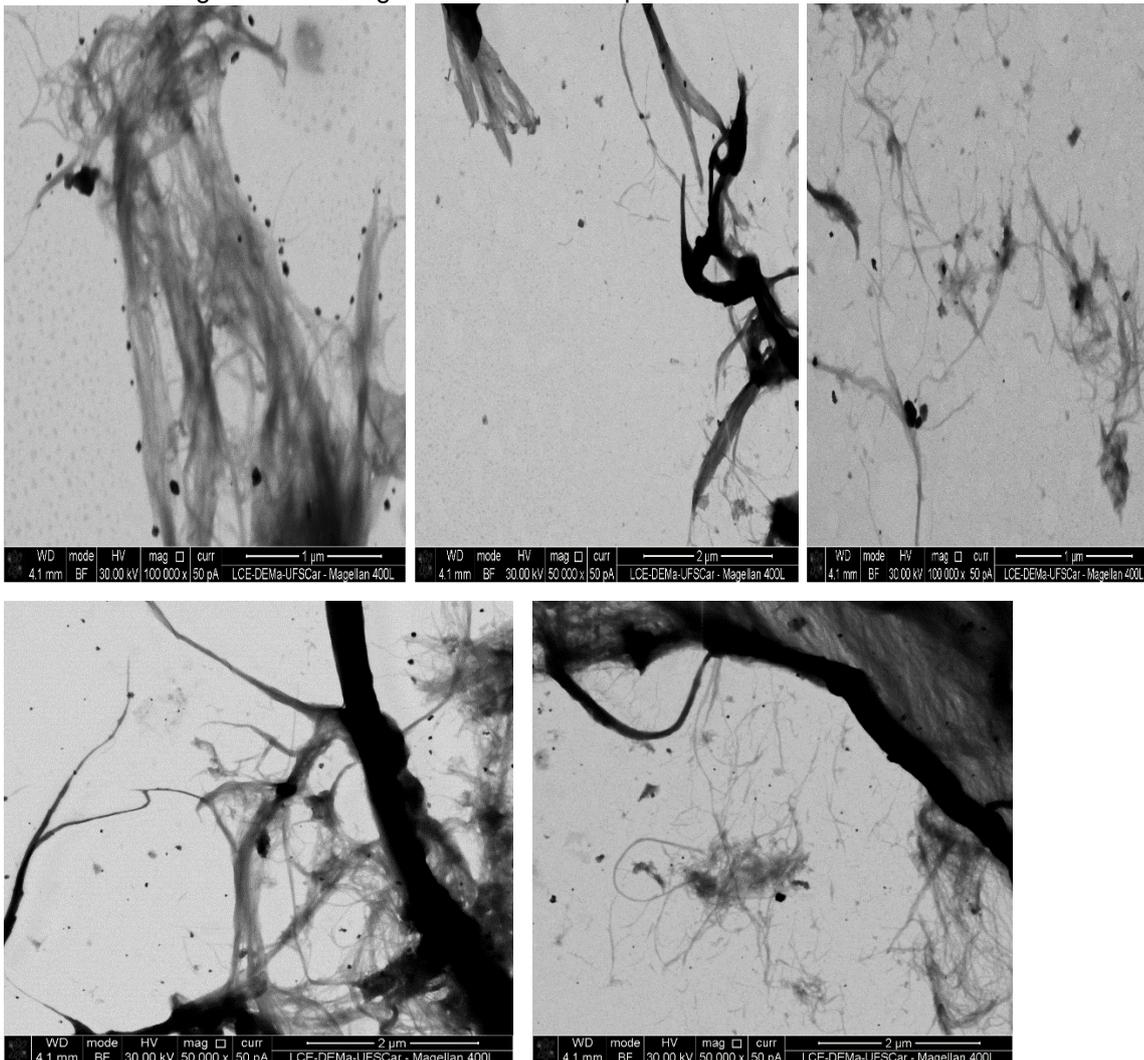


Tabela 15 - Espessura média das nanofibrilas de celulose

<b>Ciclos de nanofibrilação</b>	<b>10</b>
<b>Espessura média (nm)</b>	<b>57,7</b>

## 7 CONCLUSÃO

A partir desse trabalho, foi possível observar que entre todos os pré-tratamentos utilizados para a produção inicial de nanocelulose, os que apresentaram um melhor resultado foram os pré-tratamentos biológico 14 dias e o alcalino 10% NaOH.

Os estudos com a casca de eucalipto encontrados na literatura são poucos, talvez pelo fato desse tipo de resíduo agrícola ter em sua composição uma grande quantidade de hemicelulose e lignina, portanto foi difícil encontrar uma metodologia adequada, os pré-tratamentos biológicos 14 dias e o alcalino 10% NaOH foram os melhores, mas ainda assim apresentam alguns erros que podem ser observados a partir das análises realizadas.

No caso do pré-tratamento biológico fica para pesquisas futuras tentar reduzir a quantidade de nutrientes para o enriquecimento da casca, pois com esse trabalho foi possível observar que talvez esse tipo de pré-tratamento não tenha sido tão eficaz quanto o esperado, pelo fato de ter uma grande quantidade de nutrientes juntamente com a casca, causando a ineficiência do fungo em relação à degradação de lignina e hemicelulose, que era um dos principais objetivos desse trabalho. Havendo a disponibilidade dos nutrientes, os fungos irão preferir essa rota ao invés de degradar a lignina.

Uma outra pesquisa futura pode ser combinando os dois tipos de pré-tratamentos, com o intuito de aproveitar as vantagens de ambos e reduzir ou eliminar os problemas associados a cada um deles.

Já a partir da análise de MEV, não foi possível identificar se houve mesmo a formação de nanofibrilas de celulose, talvez o pré-tratamento alcalino 10% tenha sido muito severo, então é necessário a realização de mais análises para a comprovação desse método.

Por fim, a partir desse trabalho, foi possível verificar que casca é um resíduo que tem um grande potencial de se transformar em produtos com valor agregado, como é o caso da nanocelulose, minimizando os problemas ambientais e econômicos. Para isso é necessário a realização de mais estudos com esse resíduo para comprovar qual a metodologia mais eficiente para esse tipo de processo.

## REFERÊNCIAS

ABE, K.; IWAMOTO, S.; YANO, H. Obtaining cellulose nanofibers with a uniform width of 15 nm from wood. **Biomacromolecules**, Uji, v. 8, n. 10, p. 3276-3278, 2007.

AGRAWAL, R. et al. Activation energy and crystallization kinetics of untreated and treat oil palm fibre reinforced phenol formaldehyde composites. **Materials Science & Engineering**, v. 277, p. 77-82, 2000.

AGUIAR, A.; FERRAZ, A. Mecanismos envolvidos na biodegradação de materiais lignocelulósicos e aplicações tecnológicas correlatas. **Química Nova**, v. 34, n. 10, p. 1729-1738, 2011.

ALBINANTE, S. R.; PACHECO, E. B. A. V.; VISCONTE, L. L. Y. Revisão dos tratamentos químicos da fibra natural para misturar com poliolefinas. **Química Nova**, Rio de Janeiro, v. 36, n. 1, p. 114-122, 2013.

ANDRADE, A. M. **Influência da Casca de *Eucalyptus grandis* W. Hill ex. Maiden no Rendimento e Qualidade do Carvão Vegetal**. 1989. 86 p. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1989.

ANDRADE, M. C. N.; MINHONI, M. T. A.; SANSIGLO, C. A.; ZIED, D. C. Análise química da madeira e casca de diferentes tipos de eucalipto antes e durante o cultivo de shiitake em toras. **Revista Árvore**, v. 34, n. 1, p.165-175, 2010.

AZEREDO, H. M. C. Nanocomposites for food packaging applications. **Food Research International**, Fortaleza, v. 42, p. 1240-1253, 2009.

BARBOSA, A. P. **Características estruturais e propriedades de compósitos poliméricos reforçados com fibras de buriti**. 2011. 141 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Rio de Janeiro, 2011.

BARTON, L. L.; NORTHUP, D. E. **Microbial ecology**. Wiley- Blackwell, 2011. 440 p.

BELBEKHOUCHE, S.; BRAS, J.; SIQUEIRA, G.; CHAPPEY, C.; LEBRUN. L.; KHELIFI, B.; MARAIS, S.; DUFRESNE, A. Water sorption behavior and gas barrier properties of cellulose whiskers and microfibrils films. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, n. 4, p. 1740-1748, 2011.

BELTAMI, L. V. R.; SCIENZA, L. C.; ZATTERA, A. J. Efeito do tratamento alcalino de fibras de curauá sobre as propriedades de compósitos de matriz biodegradável. **Polímeros**, Caxias do Sul, v. 24, n. 3, p. 388-394, 2014.

BENINI, K. C. C. C. **Compósitos de nanocelulose/PHBV: manta microfibrílica por eletrofiação**. 2015. 166 f. Tese (Doutorado em engenharia Mecânica) - Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

BERTOLA, A. **Eucalipto - 100 anos de Brasil- "Falem mal, mas continuem falando de mim!"**. Setor de Inventário Florestal - V&M Florestal Ltda, Curvelo - MG, 91p, 2013. Disponível em: <[http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/Eucalipto\\_100%20anos%20de%20Brasil\\_Alexandre\\_Bertola.pdf](http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/Eucalipto_100%20anos%20de%20Brasil_Alexandre_Bertola.pdf)>. Acesso em: 15 jan. 2017.

BITTENCOURT, S. Microscópio eletrônico de transmissão. Universidade Federal de São Paulo, 2008. Disponível em: <<http://www.neurofisiologia.unifesp.br/electronica.htm>>. Acesso em: 3 mar. 2017.

BLANCHETTE, R. A. A review of microbial deterioration found in archeological wood from different environments. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 46, p. 189-204, 2000.

BLEDZKI, A. K.; GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose-based fibres. **Progress in Polymer Science**, v. 24, n. 2, p. 221-274, 1999.

BONDANCIA, T. J. **Biorrefinaria florestal: uma proposta para integração dos processos de obtenção de nanocelulose e etanol 2g a partir da polpa de celulose de eucalipto**. 2016. 137 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade federal de São Carlos, São Carlos, 2016.

BRACELPA. Associação Brasileira de Celulose e Papel. Balança Comercial do Setor – Fevereiro/2014. Publicação mensal da Associação Brasileira de Celulose e Papel, RM39, ano 5, n. 58. Disponível em: <<http://bracelpa.org.br/bra2/sites/default/files/estatisticas/RM39BalancaComercial58Fevereiro2014.pdf>>. Acesso em: 3 maio 2017.

BRADERCO. Departamento de Pesquisas e Estudos Econômicos. Papel e celulose, 2017. Disponível em: <[https://www.economiaemdia.com.br/EconomiaEmDia/pdf/infset\\_papel\\_e\\_celulose.pdf](https://www.economiaemdia.com.br/EconomiaEmDia/pdf/infset_papel_e_celulose.pdf)>. Acesso em: 15 dez. 2017.

BRAGATO, J. **Avaliação do potencial da casca de *Eucalyptus spp.* para a produção de bioetanol**. 2010. 154 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba, 2010.

BRASILEIRO; L. B.; COLODETTE, J. L.; VELOSO, D. P. A utilização de perácidos na deslignificação e no branqueamento de polpas celulósicas. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p.819-829, 2001.

BRINCHI, L.; COTANA, F.; FORTUNATI, E.; KENNY, J. M. Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: technology and applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 94, p. 154-169, 2013.

CALLISTER JUNIOR, W. D. **Materials science and engineering: an introduction**. 7. ed. John Wiley & Sons, 2007.

CARLILE, M. J.; WATKINSON, S. C. **The fungi**. 3. ed. Academic Press, p. 87, 251-252, 264- 266, 269-274, 1996.

CARNEIRO, A. C. O.; VITAL, B. R.; FREDERICO, P. G. U.; SANTOS, R. C.; SOUZA JÚNIOR, W. P. Efeito da hidrólise ácida dos taninos de *Eucalyptus grandis* W. Hill ex. Maiden nas propriedades dos adesivos tânicos. **Revista Arvore**, v. 33, n. 4, p. 733-739, 2009.

CHANG, S. T.; MILES, P. G. **Mushrooms**: cultivation, nutritional value, medicinal effect and environmental impact. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 2004.

CHIRAYIL, C.; MATHEW, L.; THOMAS, S. Review of recent research in nanocellulose preparation from different lignocellulosic fibers. **Reviews on Advanced Materials Science**, v. 37, n. 1-2, p. 20-28, 2014.

CI FLORESTAS. Eucalipto: aspectos econômicos. Centro de Inteligência em florestas, [2009]. Disponível em: <<http://www.ciflorestas.com.br/texto.php?p=eucalipto>>. Acesso em: 20 abr. 2017.

CONFEDERAÇÃO DA AGRICULTURA E PECUÁRIA DO BRASIL. **O Brasil é um dos maiores produtores de florestas plantadas no mundo**. 2016. Disponível em: <<http://www.cnabrazil.org.br/noticias/o-brasil-e-um-dos-maiores-produtores-de-florestas-plantadas-do-mundo>>. Acesso em: 10 jan. 2017.

CORREIA, V. C. **Produção e caracterização de polpa organossolve de bambu para reforço de matrizes cimentícias**. 2011. Dissertação (Mestrado em Zootecnia) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga. 2011.

DEACON, J.W. **Fungal biology**. 4. ed. Oxford: Blackwell Publishing, 2006. 371 p.

DELGADO, G. C. Economics and governance of nanomaterials: potential and risks. **Technology in Society**, v. 32, n. 2, p.137-144, 2010.

DING, S. Y.; HIMMEL, M. E. The maize primary cell wall microfibril: a new model derived from direct visualization. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, Washington, v. 54, n. 3, p. 597-606, 2006.

DUFRESNE, A. **Nanocellulose**: from nature to high performance tailored materials. Walter de Gruyter, 2012.

EIRA, A.F. **Manual teórico-prático do cultivo de cogumelos comestíveis**: módulo de cogumelos. 2. ed. Botucatu: FEPAF, 1997. 115 p.

EMBRAPA. Biorrefinarias. Embrapa Agroenergia, 2011. Disponível em: <<https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/bitstream/doc/908142/1/biorrefinariamodificadoweb.pdf>>. Acesso em: 3 maio 2017.

FAVERO, D. **Obtenção de micro e nanocelulose para preparação de membranas poliméricas como a barreira seletiva**. 2014. 95 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2014.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood**: chemistry, ultrastructure, reactions. New York: Walter de Gruyter, 1989

FLAUZINO NETO, W. P.; SILVERIO, H. A.; DANTAS, N. O.; PASQUINI, D. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrie residue – Soy hulls. **Industrial Crops and Products**, v. 42, p. 480-488, 2013.

FOELKEL, C. **Eucalyptus online book**, [2010]. Disponível em: <[http://www.eucalyptus.com.br/capitulos/capitulo\\_casca.pdf](http://www.eucalyptus.com.br/capitulos/capitulo_casca.pdf)>. Acesso em: 11 maio 2017.

FRONE, A. N.; PANAITESCU, D. M.; DONESCU, D. Some aspects concerning the isolation of cellulose micro and nano- fibers. **U.P.B Scientific Bulletin**, v. 73, p. 133-152, 2011.

GARCIA, A.; GANDINI, A.; LABIDI, J.; BELGACEM, N.; BRAS, J. Industrial and crop wastes: a new source for nanocellulose biorefinery. **Industrial Crops and Products**, v. 93 n. 1, p. 26-38, 2016.

GHALI, L.; MSAHLI, S., ZIDI, M., SAKLI, F. Effect of pre-treatment of *Luffa* fibers on the structural properties. **Material Letters**, v. 63, n. 1, p. 61-63, 2009

HASELEIN, C. R.; LOPES, M. C.; SANTINI, E. J.; LONGHI, S. J.; ROSSO, S.; FERNANDES, D. L. G.; MENEZES, L. F. Características tecnológicas da madeira de árvores matrizes de *Eucalyptus grandis*. **Ciência Floresta**, Santa Maria, v. 14, n. 2, p. 145-155, 2004.

HUBBE, M. A.; ROJAS, O. J.; LUCIAN, A. L.; SAIN, M. Cellulosic nanocomposites: a review. **Bioresources**, v. 3, n. 3, p. 929-980, 2008.

IWAMOTO, S.; NAKAGAITO, A. N.; YANO, H. Nano-fibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites. **Applied Physics A: Materials Science & Processing**, v. 89, n. 2, p. 461-466, 2007.

JHON, M.; THOMAS, S. Biofibres and biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 71, n. 3, p. 343-364, 2008.

KAMEL, S. Nanotechnology and its applications in lignocellulosic composites: A Mini Review. **Express Polymer Letters**, v. 1, n. 9, p. 546–575, 2007.

KHALIL, H. P. S. A.; DAVOUDPOUR, Y.; ISLAM, Md. N.; MUSTAPHA, A.; SUDESH, K.; DUNGANI, R.; JAWAID, M. Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical process: a review. **Carbohydrate Polymers**, v. 99, p. 649-665, 2014.

KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; BOHN, A. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angewandte Chemie**, v. 44, p. 3358-3393, 2005.

KLEMM, D.; KRAMER, F.; MORITZ, S.; LINDSTRÖM, T.; ANKERFORS, M.; GRAY, D.; DORRIS, A. Nanocelluloses: a new family of nature-based materials. **Angewandte Chemie**, v. 50, n. 24, p. 5438-5466, 2011.

LABORATÓRIO DE ECOLOGIA E SISTEMÁTICA DE FUNGOS. **Conhecendo o reino dos fungos**. 2014. Disponível em: <<http://fungoslesf.blogspot.com.br/2014/09/pycnoporus-sanguineus.html>>. Acesso em: 2 jun. 2017.

LAVOINE, N.; DESLOGES, I.; DUFRESNE, A.; BRAS, J. Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, p. 735-764, 2012.

LENGOWSKI, E. C.; MUNIZ, G. I. B.; NISGOSKI, S.; MAGALHÃES, W. L. E. Avaliação de métodos de obtenção de celulose com diferentes graus de cristalinidade. Cellulose acquirement evaluation methods with different degrees of crystallinity. **Scientia Forestalis**, v. 41, p. 185-194, 2013.

MALISKA, A. M. **Microscopia eletrônica de varredura**: apostila. Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2014. Disponível em: <[http://www.usp.br/nanobiodev/wp-content/uploads/MEV\\_Apostila.pdf](http://www.usp.br/nanobiodev/wp-content/uploads/MEV_Apostila.pdf)>. Acesso em: 25 jan. 2017.

MARABEZI, K. **Estudo sistemático das reações envolvidas na determinação dos teores de lignina e holocelulose em amostras de bagaço e palha de cana-de-açúcar**. 2009. 142 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

MILANEZ, D. H.; MORATO do AMARAL, R.; LOPES de FARIA, L. I.; GREGOLIN, J. A. R. Assessing nanocellulose developments using science and technology indicators. **Materials Research**, v. 16, n. 3, p. 635-641, 2013.

MOKFIENSKI, A. **Importância relativa da densidade básica e da constituição química de madeira de *Eucalyptus spp.* no rendimento, branqueabilidade e qualidade da polpa Kraft**. 2004. 153 p. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2004.

MOOD, S. H.; GOLFESHAN, A. H.; TABATABAEI, M.; JOUZANI, G. S.; NAJAFI, G. H.; GHOLAMI, M.; ARDJMAND, M. Lignocellulosic biomass to bioethanol, a comprehensive review with a focus on pretreatment. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 77-93, 2013.

MOON, R. J.; MARTINI, A.; NAIRN, J.; SIMONSEN, J.; YOUNGBLOOD, J. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Chemical Society**, v. 40, n. 7, p. 3941-3994, 2011.

MORÁN, J. I.; ALVAREZ, V. A.; CYRAS, V. P.; VÁZQUEZ, A. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. **Cellulose**, v. 15, n.1, p. 149–159, 2008.

MU, L.; SPRANDO, R. L. Application of nanotechnology in cosmetics. **Pharmaceutical Research**, v. 27, p. 1746-1749, 2010.

NASCHIE, M. S. E. Nanotechnology for the developing world. **Chaos, Solutions and Fractals**, v. 30, n. 4, p. 769–773, 2006.

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

OLIVEIRA, J. T. S.; SOUZA, L. C.; LUCIA, R. M. D.; JÚNIO, W. P. S. Influência dos extrativos na resistência ao apodrecimento de seis espécies de madeira. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v. 29, n. 5, p. 819-826, 2005.

PAINEL FLORESTAL. **A história do eucalipto no Brasil**. 2012. Disponível em: <<http://www.painelflorestal.com.br/arquivo/a-historia-do-eucalipto-no-brasil-32498350c9c49312b8b1c8329ee68acc>>. Acesso em: 2 fev. 2017.

PEREIRA, F. D. S.; SAVIGNON, L. T.; MELO, L. P. D. **Panoramas setoriais: mudanças climáticas**. Rio de Janeiro: Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social, 2016.

PÉREZ, J.; MUÑOZ-DORADO, J.; RUBIA, T, L.; MARTINEZ, J. Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicellulose and lignin: an overview. **International Microbiology**, v. 5, n. 2, p. 53-63, 2002.

PIMENTA, M.; MELO, C. Nanociências e nanotecnologia. **Parcerias estratégicas**, v. 18, p. 9-21, 2004.

RAYNER, A.D.M.; BODDY, L. **Fungal decomposition of wood**. Chippenham: John Wiley & Sons, 1988. 587 p.

REVERCHON, E.; ADAMI R.; CARDEA S.; DELLA PORTA G. Supercritical fluids processing of polymers for pharmaceutical and medical applications. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 47, n. 3, p. 484–492, 2009.

REVISTA DA MADEIRA. **O eucalipto e suas origens**. 2001. Disponível em: <[http://www.remade.com.br/br/revistadamadeira\\_materia.php?num=20](http://www.remade.com.br/br/revistadamadeira_materia.php?num=20)>. Acesso em: 27 fev. 2017.

REVISTA DA MADEIRA. Por que usar eucaliptos? 2003. Disponível em: <[http://www.remade.com.br/br/revistadamadeira\\_materia.php?num=394&subject=Caracter%EDsticas&title=Por%20que%20usar%20eucalipto?](http://www.remade.com.br/br/revistadamadeira_materia.php?num=394&subject=Caracter%EDsticas&title=Por%20que%20usar%20eucalipto?)>. Acesso em: 15 maio 2017.

REVISTA SAFRA. **Brasil é um dos maiores produtores de florestas plantadas no mundo**. 2016. Disponível em: <<http://revistasafra.com.br/o-brasil-e-um-dos-maiores-produtores-de-florestas-plantadas-no-mundo/>>. Acesso em: 02 fev. 2017.

ROCHA, M. P. ***Eucalyptus grandis* Hill ex Maiden e *Eucalyptus dunii* Maiden como fontes de matéria-prima para serrarias**. 2000. 186 f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2000.

RODRIGUES, J. A. R. Do engenho a biorrefinaria, a usina de açúcar como empreendimento industrial para a geração de produtos bioquímicos e biocombustíveis. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 7, p. 1242-1254, 2011.

ROSA, M. F.; SOUZA FILHO, M. S. M.; FIGUEIREDO, M. C. B.; MORAIS, J. P. S.; SANTAELLA, S. T.; LEITÃO, R.C. Valorização de resíduos da agroindústria. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL SOBRE GERENCIAMENTO DE RESÍDUOS AGROPECUÁRIOS E AGROINDUSTRIAIS, 2., 2011. Disponível em: <<http://www.sbera.org.br/2sigera/obras/p12.pdf>>. Acesso em: 20 maio 2017.

ROWELL, R. M.; PETTERSEN, R.; HAN, J. S.; ROWELL, J. S.; TSHABALALA, M. A. Cell wall chemistry. In: Rowell, R. M. **Handbook of wood chemistry and wood composites**. New York: Taylor & Francis, cap. 3. 2005.

SALIBA, E. O. S.; RODRIGUEZ, N. M.; MORAIS, S. A. L.; PILÓ-VELOSO, D. Ligninas – métodos de obtenção e caracterização química. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 31, n. 5, p. 917-928, 2001.

SANTOS, F. A.; QUEIRÓZ, J. H.; COLODETTE, J. L.; FERNANDES, S. A.; GUIMARÃES, V. M.; REZENDE, S. T. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 1004–1010, 2012.

SCHMIDT, P.; WECHSLER, F. S.; NASCIMENTO, J. S.; JUNIOR, F. M. V. Tratamento do feno de braquiária pelo fungo *Pleurotus ostreatus*. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 32, n. 6, p. 1866-1871, 2003.

SEMENTES CAIÇARAS. **O eucalipto e o aquecimento global**. 2008. Disponível em: <[http://www.sementescaicara.com/ImagensDiversas/file/eucaaquecimen\\_tglobal.pdf](http://www.sementescaicara.com/ImagensDiversas/file/eucaaquecimen_tglobal.pdf)>. Acesso em: 25 fev 2017.

SHIMOYAMA, V. R. S.; BARRICHELLO, L. E. G. Influência de características anatômicas e químicas sobre a densidade básica da madeira de *Eucalyptus spp.* In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 24., 1991. São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1991. p. 178-183.

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

SILVA, R.; HARAGUICHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 661-671, 2009.

SILVA, S. M.; RAMBALDUCCI, R. G.; GOMES, G. T.; HALASZ, M. R. T. Aproveitamento de cascas de eucalipto para confecção de placas de isolamento termo/acústico. **Enciclopédia Biosfera**, Goiânia, v. 9, n. 16, p. 2835, 2013.

SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Cellulosic bionanocomposites: a review of preparation, properties and applications. **Polymers**, v. 2, n. 4, p. 728-765, 2010.

SIRÓ, I.; PLACKETT, D. Microfibrillated cellulose and new composite materials: a review. **Cellulose**, v. 17, n. 3, p. 459-494, 2010.

SORRENTINO, W. Alternativas de uma fibra vegetal. 2017. Disponível em: <<http://waltersorrentino.com.br/2017/03/27/alternativas-de-uma-fibra-vegetal-por-revista-fapesp/>>. Acesso em: 10 maio 2017.

SOUTO, F.; CALADO, V.; PEREIRA JUNIOR, N. Fibras de carbono a partir de lignina: uma revisão da literatura. **Matéria**, Rio de Janeiro, v. 20, n. 1, 2015.

SPENCE, K. L.; VENDITTI, R. A.; ROJAS, O. J.; HABIBI, Y.; PAWLAK, J. J. A comparative study of energy consumption and physical properties of microfibrillated cellulose produced by different processing methods. **Cellulose**, v.18, p. 1097–1111, 2011.

SREEKUMAR, P. A.; THOMAS, S. P.; SAITER, J. M.; JOSEPH, K.; UNNIKRISHNAN, G.; THOMAS, S. Effect of fiber surface modification on the mechanical and water absorption characteristics of sisal/polyester composites fabricated by resin transfer molding. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 40, n. 11, p. 1777-1784, 2009.

STEINER, C.; HERRERA, J.; BERGAMIN, N.; MALTZ, R. Resíduos sólidos ou bens de produção? Novas tecnologias na indústria de celulose e papel. *Norma Técnica*, 375, 1990.

STELE, W.; SANADI, A. R. Preparation and characterization of cellulose nanofibers from two commercial hardwood and softwood pulps. **American Chemical Society**, v. 48, n. 24, p. 11211-11219, 2009.

TASKER, S.; BADYAL, J. P. S.; BACKSON, S. C. E.; RICHARDS, R. W. Hydroxyl accessibility in celluloses. **Polymer**, v. 35, n. 22, p. 4717-4721, 1994.

TEIXEIRA, D. E.; FLORIAN da COSTA, A.; SANTANA, M. A. E. Aglomerados de bagaço de cana-de-açúcar: resistência natural ao ataque de fungos apodrecedores. **Scientia Forestalis**, n. 52, p. 29-34, 1997.

TRAVALINI, A. P.; PRESTES, E.; PINHEIRO, L. A.; DEMIATE, I. M. Nanocelulose de elevada cristalinidade extraída da fibra do bagaço de mandioca. **O Papel**, v. 77, p. 73-80, 2016.

VÁSQUEZ, M. P.; SILVA, J. N. C.; SOUZA Jr., M. B. de; PEREIRA Jr., N. Enzymatic hydrolysis optimization to ethanol production by simultaneous saccharification and fermentation. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 136/140, n. 7, p. 141-154, 2007.

VIEIRA, A. C. **Gaseificação de briquetes de casca de eucalipto**. 2005. 83 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2005.

WEHR, T. R.; BARRICHELO, L. E. G. **Cozimento kraft com madeiras de *Eucalyptus grandis* de diferentes densidades básicas e dimensões de cavacos**. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL DA ABTCP, 1992, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1992, v. 25, p. 1-17.

WHITESIDES, G. M. Nanoscience, nanotechnology and chemistry. **Nanoscience and Chemistry**, v. 1, n. 2, p. 172 –179, 2005.

WOLF, L. D. **Pré-tratamento organossolve do bagaço de cana-de-açúcar para a produção de etanol e obtenção de xilooligômeros**. 2009. 148 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.

WYMAN, C. E.; DALE, B. E.; ELANDER, R. T.; HOLTZAPPLE, M.; LADISCH, M. R.; LEE, Y. Y. Coordinated development of leading biomass pretreatment technologies. **Bioresource Technology**, v. 96, n. 18, p. 1959-1966, 2005.

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, 2007.

ZHANG, L.; WEBSTER, T.J. Nanotechnology and nanomaterials: Promises for improved tissue regeneration. **Nano Today**, v. 4, n. 1, p. 66-80, 2009.

ZOETTL, H. W. Possibilidades de utilização da casca de essências florestais para o melhoramento do solo. **Floresta**, v. 11, n. 2, p. 45-51, 1980.