

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CAMPUS SOROCABA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

VITOR HUGO DE LIMA

**OBTENÇÃO DE NANOCELULOSE VIA HIDRÓLISE ÁCIDA A PARTIR
DO RESÍDUO DE BAGAÇO DE MALTE DA PRODUÇÃO DE CERVEJA**

Sorocaba
2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CAMPUS SOROCABA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

VITOR HUGO DE LIMA

**OBTENÇÃO DE NANOCELULOSE VIA HIDRÓLISE ÁCIDA A PARTIR
DO RESÍDUO DE BAGAÇO DE MALTE DA PRODUÇÃO DE CERVEJA**

Orientação: Prof. Dr. Aparecido Junior de Menezes.
Coorientação: Prof.^a Dra. Alessandra de Almeida Lucas.

Sorocaba
2016

VITOR HUGO DE LIMA

OBTENÇÃO DE NANOCELULOSE VIA HIDRÓLISE ÁCIDA A PARTIR DO
RESÍDUO DE BAGAÇO DE MALTE DA PRODUÇÃO DE CERVEJA

Defesa da dissertação de mestrado do
Programa de Pós Graduação em
Ciência dos Materiais da Universidade
Federal de São Carlos – UFSCar –
Campus Sorocaba/SP.

Orientador

Prof. Dr. Aparecido Junior de Menezes
Universidade Federal de São Carlos – UFSCar – Campus Sorocaba.

Examinador

Prof. Dr. Vagner Roberto Botaro
Universidade Federal de São Carlos – UFSCar – Campus Sorocaba.

Examinadora

Prof. Dra. Mercês Coelho da Silva
Universidade Federal de Itajubá – UNIFEI – Campus Itabera

FOLHA DE APROVAÇÃO

FOLHA DE APROVAÇÃO

VITOR HUGO DE LIMA

"OBTENÇÃO DE NANOCELULOSE VIA HIDRÓLISE ÁCIDA DO RESÍDUO DA
PRODUÇÃO DE CERVEJA"

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais - PPGCM, para obtenção do título de mestre em Ciência dos Materiais. Área de concentração Materiais Funcionais e Polímeros de Fontes Renováveis, da Universidade Federal de São Carlos. Sorocaba, 01 de abril de 2016.

Orientador(a)



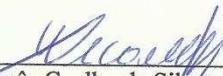
Prof. (a). Dr.(a) Aparecido Junior de Menezes
UFSCar – Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba

Examinador(a)



Prof. (a) Dr. (a) Vagner Roberto Botaro
UFSCar – Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba

Examinador(a)



Prof. (a). Dr.(a) Mercês Coelho da Silva
UNIFEI – Universidade Federal de Itajubá, campus Itabira.



*“Dê ao mundo o melhor de você.
Mas isso pode não ser o bastante.
Dê o melhor de você assim mesmo.
Veja você, que no final das contas, é
tudo entre você e Deus. Nunca foi
entre você e os outros”.*

*Agnes Gonxha Bojaxhiu
(Madre Teresa de Calcutá)*

DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho à minha
família:*

*Aos meus filhos Leonel e Daniel, e
minha esposa Amanda que tornam
meus dias únicos e cada momento
eterno dentro de um simples
sorriso.*

*Aos meus pais Hugo e Maria Rita
que direcionaram minha vida para
que cada escolha fosse a escolha
certa.*

*Aos meu avós Dionísio Vieira (In
memoriam) e Maria Moraes que
me ensinaram as verdadeiras
grandezas da vida: honestidade,
simplicidade, sabedoria e
gratidão.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à vida por me proporcionar momentos de desafios, alegrias, conquistas e aprendizados.

À minha família, meus pais e minha irmã Aline pelo apoio, participação e confiança depositados desde o abrir de meus olhos até a última hora de estudos.

À minha esposa, Amanda, pelo amor, companheirismo e a luz da alma de cada dia. Juntos conseguimos e seguimos.

Aos meus filhos que provam a cada dia que, sim, é possível. Basta apenas sorrirmos. Vocês são minhas maiores inspirações.

Ao meu orientador e amigo Prof. Dr. Aparecido Junior de Menezes pelo tempo e conhecimentos compartilhados. Se eu vi mais longe, foi por estar sobre ombros de gigantes.

À minha coorientadora Prof.^a Dra. Alessandra de Almeida Lucas pela contribuição em todas as etapas deste trabalho e pelos ensinamentos que levarei comigo.

Aos amigos que fiz durante esse período, em especial Anna Melero e João, André Senna, Caroline Tirolla, Elias, José Leandro, Juliana Graça, Karina Palmezani e Márcio, Roberta Ranielle, e Vinícius de Macedo vocês foram fundamentais no equilíbrio de energias. Obrigado por cada momento vivido e que viveremos. Levo vocês comigo no coração.

À Prof.^a e amiga Maria Luisa Liesack por todos os momentos acadêmicos e gastronômicos. Você é uma pessoa brilhante e de coração imenso, obrigado por tudo. E que suas sementes do bem continuem a se espalhar.

Aos professores Dra. Franciane Andrade de Pádua, Dra. Mercês Coelho da Silva e Dr. Vagner Roberto Botaro pelas participações e contribuições nas bancas de qualificação e defesa.

À UFSCar Campus Sorocaba e São Carlos, PPGCM, DEMa pela disposição de instalações, materiais e equipamentos.

Ao quadro de funcionários do Grupo Petrópolis e Desthil Equipamentos Industriais pela colaboração e fornecimento das amostras.

À Capes pelo apoio financeiro.

As pessoas não aparecem em nossas vidas por acaso e vocês fortalecem essa crença.

Obrigado

RESUMO

DE LIMA, V. H., Obtenção de nanocelulose via hidrólise ácida a partir dos resíduos da produção de cerveja. 2016. 102 f. Defesa de dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2016.

A utilização de resíduos industriais para aplicação tecnológica vem ganhando espaço em diferentes segmentos e aplicações. Um dos setores de destaque é o de Ciência e Tecnologia em Materiais, onde, esses resíduos podem ser utilizados para a obtenção de matéria prima para obtenção de polióis que, posteriormente, serão utilizados no processo de obtenção de materiais poliméricos. Outra alternativa é a utilização destes resíduos como agentes de carga e reforço nos compósitos poliméricos termoplásticos. A celulose, que é um polímero natural e o material gerado em maior quantidade na natureza, tem sido utilizada como fonte de estudo e diferentes aplicações na área de materiais, seja como reforço, carga ou para modificações químicas de superfície. A nanocelulose, que é obtida a partir de diferentes processos químicos, mecânicos e biológicos, pode se apresentar na forma de nanofibrilas de celulose (NFCs), onde estão presentes regiões cristalinas e amorfas ao longo destas, e também, nanocristais de celulose (NCCs), onde, observa-se apenas a região cristalina. O material utilizado neste trabalho é o bagaço de malte, que é atualmente o resíduo gerado em maior volume pelo setor cervejeiro e não apresenta nenhuma alternativa de reutilização ou aplicação tecnológica em materiais. Foi determinada a composição química das fibras e aplicado processo o químico de branqueamento para a remoção de componentes como lignina e hemicelulose como preparação das fibras para obtenção da nanocelulose via hidrólise ácida. A hidrólise foi realizada utilizando H_2SO_4 em duas concentrações, 44% (m/m) e 64% (m/m), variando a temperatura em 40°C e 50°C para as amostras submetidas à solução ácida 44%, e 40°C, 50°C e 60°C para as amostras onde foi utilizada solução 64%. Para as amostras 44/40 e 44/50 obteve-se NFCs e para 64% o resultado foi a obtenção de NCCs. As fibras brutas e branqueadas, e a nanocelulose obtida através de diferentes concentrações de H_2SO_4 e variações de temperatura foram caracterizadas através das técnicas de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia de força atômica (AFM), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e com emissão de campo (FESEM), difração de raios-x (DR-X) e análise termogravimétrica (TGA).

Palavras-chaves: Resíduos, Bagaço de malte, Nanocelulose, Celulose, Hidrólise ácida

ABSTRACT

DE LIMA, V. H. **Obtaining nanocellulose through acid hydrolysis from malte bagasse of beer production waste.** 2016. 102 p. (Master of Materials Science) – Federal University from São Carlos, Sorocaba, 2016

The industrial waste usage for technological application has been gaining ground in different segments and applications. One of the prominent sectors is Material technology, where these residues can be used to obtain the raw material for obtaining polyols, which, later on, will be used in the process for obtaining polymeric materials or as fillers and reinforcement in thermoplastic polymeric materials. The cellulose, which is a natural polymer and the material generated in greater amounts in nature, is been used as a source of study and has several applications in materials, such as reinforcement, load or chemical surface modifications. The nanocellulose, which is obtained from different chemical, mechanical and biological processes, may be in the form of cellulose nanofibrils (NFCs), which are present in crystalline and amorphous regions along it, and cellulose nanocrystals (NCCs) where it reveals only the crystal region. The material in this work is malt bagasse, which is currently the waste generated in the beer industry by bulk and shows no alternative reuse and application in Material technology. It was determined the chemical composition of the fibers and applied chemical bleaching process to remove components such as lignin and hemicellulose in preparation of the fibers for obtaining nanocellulose through acid hydrolysis. Hydrolysis was performed using H_2SO_4 at two concentrations, 44% (w / w) and 64% (m / m), with the temperature at 40 ° C and 50 ° C for the samples subjected to the acid solution 44%, besides that, it was used 40 ° C, 50 ° C and 60 ° C for samples with 64% solution. For the samples 44/40 and 44/50 it were obtained NFCS and for the 64% the result obtained was NCCs. Natural and bleached fibers, along with nanocellulose, obtained through different concentrations of H_2SO_4 and temperature variations were characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Atomic Force Microscopy (AFM), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM), X-Ray Diffraction (X-RD) and Thermogravimetric Analysis (TGA).

Keywords: Industrial Waste, Malt Bagasse, Nanocellulose, Cellulose, Acid Hydrolysis.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – Estrutura hierárquica de uma árvore até a molécula de celulose.
- Figura 2 – Demonstração de uma fibra lignocelulósica a partir de uma imagem de MEV.
- Figura 3 – Molécula de D-glicopirranose.
- Figura 4 - Ligação β -1,4-glicosídica entre moléculas de β -D-glicopirranose.
- Figura 5 - Representação esquemática de ligações de hidrogênio inter e intramolecular na celulose.
- Figura 6 - NCCs extraídos das fibras de sisal.
- Figura 8 - Ilustração das fibras de celulose e diferentes métodos de obtenção de NCCs e MFC.
- Figura 8 - Principais monossacarídeos e componentes da estrutura da hemicelulose.
- Figura 9 - Provável estrutura da lignina presente na palha de trigo.
- Figura 10 - Tipos e características do malte.
- Figura 11 - Ilustração do processo de produção da cerveja.
- Figura 12 - Grãos de malte antes do processo de cozimento.
- Figura 13 - Bagaço de malte após o processo de cozimento.
- Figura 14 - Branqueamento das fibras de bagaço de malte.
- Figura 15 - - Imagens das fibras de bagaço de malte: (A) Fibras brutas, (B) Fibras após 1ª etapa de branqueamento, (C) Fibras após 2ª etapa de branqueamento, (D) Fibras branqueadas
- Figura 16 - Imagens de MEV das fibras brutas de bagaço de malte NCCs em suspensão após processo de hidrólise ácida.
- Figura 17 - Imagens de MEV das fibras branqueadas de bagaço de malte.
- Figura 18 - Espectros das fibras brutas e branqueadas de bagaço de malte.
- Figura 19 - Curvas TG para as fibras brutas e branqueadas de bagaço de malte.
- Figura 20 - DTG das fibras brutas e branqueadas de bagaço de malte.
- Figura 21 - Difratoograma das fibras brutas de bagaço de malte.
- Figura 22 - Difratoograma para fibras branqueadas de bagaço de malte.
- Figura 23 - Imagens Adaptação de equipamentos para hidrólise ácida.
- Figura 24 - Hidrólise Ácida e diferença na tonalidade da solução (A) 44/40 e (B)64/60.
- Figura 25 - Amostra 64/60 (A) Após hidrólise, (B) Após centrifugação.
- Figura 26 - Fibras não hidrolisadas (A)44/40, (B)44/50, (C)64/40, (D)64/50 e (E)64/60.
- Figura 27 - Suspensões de nanocelulose (A)44/40, (B)44/50, (C)64/40, (D)64/50 e (E)64/60
- Figura 28 - (A) Membrana de diálise com suspensão, (B) Processo de diálise.
- Figura 29 - FESEM 44/40 (3 μ m – Ampliação 16.000 x).
- Figura 30 - AFM 44/40 (Amplitude - 10 μ m x 10 μ m).
- Figura 31 - AFM 44/40 (Altura - 2 μ m x 2 μ m).
- Figura 32 - Gráfico da frequência (%) x diâmetro (nm) para 44/40.
- Figura 33 - FESEM 44/50 (1 μ m – ampliação 30.000x).
- Figura 34 - AFM 44/50 (Amplitude – 5,0 μ x 5,0 μ)
- Figura 35 - Gáfico da frequência (%) x diâmetro (nm) para 44/50.
- Figura 36 - FESEM 64/40 (1 μ m – Ampliação 30.000x).
- Figura 37 - AFM 64/40 (Amplitude - 5 μ m x 5 μ m)

- Figura 38 - Gráfico da frequência (%) x diâmetro (nm) para 64/40.
- Figura 39 - Gráfico da frequência (%) x comprimento (nm) para 64/40.
- Figura 40 - Gráfico de razão de aspecto (L/d) x frequência (%) 64/40.
- Figura 41 - FESEM 64/50 1 μ m (A) 30.479x e (B) 30.000x.
- Figura 42 - AFM 64/50 (Amplitude – 5 μ m x 5 μ m).
- Figura 43 - Gráfico da frequência (%) x diâmetro (nm) para 64/50.
- Figura 44 - Gráfico da frequência (%) x comprimento (nm) para 64/50.
- Figura 45 - Gráfico de razão de aspecto (L/d) x frequência (%) 64/50.
- Figura 46 - FESEM 64/60 (A) 3 μ m – 16.000x e (B) 1 μ m – 30.000x.
- Figura 47 - AFM 64/60 - (A) Altura 5,0 μ m x 5,0 μ m, (B) Amplitude 2,0 μ m x 2,0 μ m e (C) Amplitude 1,0 μ m x 1,0 μ m.
- Figura 48 - Gráfico da frequência (%) x diâmetro (nm) para 64/60.
- Figura 49 - Gráfico da frequência (%) x comprimento (nm) para 64/60.
- Figura 50 - Gráfico de razão de aspecto (L/d) x frequência (%) 64/60.
- Figura 51 - Espectros de FTIR para NFCs 44/40 e 44/50.
- Figura 52 - Espectros de FTIR para NCCs 64/40, 64/50 e 64/60.
- Figura 53 - Espectros de FTIR 44/40 e 44/50 ampliados.
- Figura 54 - Espectros FTIR 64/40, 64/50 e 64/60 ampliados.
- Figura 55 - Difratoogramas para NFCs (A) 44/40 e (B) 44/50.
- Figura 56 - Difratoogramas para NCCs (A) 64/40, (B) 64/50 e (C) 64/60.

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1 – Propriedades mecânicas das fibras naturais em relação às fibras sintéticas.
- Tabela 2 – Composição química de fibras lignocelulósicas.
- Tabela 3 – Composição química das fibras de bagaço de malte.
- Tabela 4 - Composição química de resíduos industriais.
- Tabela 5 - Modos vibracionais observados nos espectros e suas atribuições.
- Tabela 6 - Temperaturas (T_i), (T_f) e (T_p) e percentual de perda de massa para as fibras brutas nos eventos (I), (II), (III) e (IV).
- Tabela 7 - Índice de cristalinidade para amostra bruta e branqueada.
- Tabela 8 - Percentual de massa residual do processo de hidrólise.
- Tabela 9 - Rendimento para as diferentes condições de hidrólise.
- Tabela 10 - Distribuição dos diâmetros das NFCs em 44/40.
- Tabela 11 - Distribuição dos diâmetros das NFCs em 44/50.
- Tabela 12 - Distribuição dos diâmetros dos NCCs em 64/40.
- Tabela 13 - Distribuição dos comprimentos dos NCCs em 64/40.
- Tabela 14 - Razão de Aspecto (L/d) 64/40.
- Tabela 15 - Distribuição dos diâmetros dos NCCs em 64/50.
- Tabela 16 - Distribuição dos comprimentos dos NCCs em 64/50.
- Tabela 17 - Razão de Aspecto (L/d) 64/50.
- Tabela 18 - Distribuição dos diâmetros dos NCCs em 64/60.
- Tabela 19 - Distribuição dos comprimentos dos NCCs em 64/60.
- Tabela 20 - Razão de Aspecto (L/d) 64/60.
- Tabela 21 - Modos vibracionais para amostras de nanocelulose.
- Tabela 22 - índice de cristalinidade para 44/40 e 44/50.
- Tabela 23 – Índice de cristalinidade para NCCs 64/40, 64/50 e 64/60.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

NCCs – Nanocristais de Celulose.

NFCs – Nanofibras de Celulose.

MFC – Microfibrilas de Celulose.

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura.

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão.

FESEM – Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo.

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier.

TGA – Análise Termogravimétrica.

DR-X – Difração de Raios-X.

AFM – Microscopia de Força Atômica.

I_c – Índice de Cristalinidade

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 – Teor de cinzas.

Equação 2 – Teor de extrativos solúveis em água.

Equação 3 – Teor de lignina Klason insolúvel.

Equação 4 – Concentração de lignina Klason solúvel.

Equação 5 – Teor de lignina Klason solúvel.

Equação 6 – Teor de holocelulose.

Equação 7 – Teor de α -celulose.

Equação 8 – Teor de hemicelulose .

Equação 9 – Equação química das reações no processo de branqueamento.

Equação 10 – Índice de cristalinidade para método de Seagal.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
1.1 OBJETIVOS	15
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
2.1 FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS	16
2.1.1 Aplicação das Fibras Lignocelulósicas em Polímeros e Compósitos de Matriz Polimérica	18
2.2 CELULOSE.....	21
2.2.1 Microfibrilas de Celulose	24
2.2.2 Nanocristais de Celulose	25
2.3 HEMICELULOSE	28
2.4 LIGNINA.....	29
2.5 PROCESSO DE PRODUÇÃO DA CERVEJA	30
2.6 BAGAÇO DE MALTE	32
3. MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1. MATERIAIS UTILIZADOS	35
3.1.1 Bagaço de Malte	35
3.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS FIBRAS	35
3.2.1 Teor de Cinzas	35
3.2.2 Teor de extrativos solúveis em água	36
3.2.3 Determinação do Teor de Lignina Klason Total	37
3.2.3.1 <i>Teor de Lignina Klason Insolúvel</i>	37
3.2.3.2 <i>Teor de Lignina Klason Solúvel</i>	38
3.2.4 Teor de Holocelulose	39
3.2.5 Teor de α-celulose	39
3.2.6 Teor de Hemicelulose	40
3.3 OBTENÇÃO DE NANOCELULOSE	41
3.3.1 Tratamento Alcalino	41
3.3.2 Branqueamento das Fibras	41
3.3.3 Hidrólise Ácida	42
3.3.4 Diálise	42

3.4 ESPECTROCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FITR)	43
3.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	43
3.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM EMISSÃO DE CAMPO (FESEM)	43
3.7 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA	44
3.8 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DR-X).....	44
3.9 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA).....	44
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4.1 BAGAÇO DE MALTE	45
4.1.1 Caracterização das Fibras	45
<i>4.1.1.1 Composição Química das Fibras</i>	<i>45</i>
4.2 PROCESSO DE BRANQUEAMENTO	47
4.2.1 Tratamento com Clorito de Sódio e Solução Tampão.....	47
4.3 ANÁLISE DA MORFOLOGIA	49
4.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	49
4.4 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	51
4.5 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	55
4.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DR-X)	58
4.7 – HIDRÓLISE ÁCIDA	61
4.8 DIÁLISE	66
4.9 ANÁLISE MORFOLÓGICA PARA NANOCELULOSE.....	68
4.9.1 Microscopia de Força Atômica	68
4.9.2 Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo	68
<i>4.9.1.1 Nanofibrilas de Celulose (NFCs)</i>	<i>68</i>
4.9.3 Condição de Hidrólise 44/40.....	69
4.9.4 Condição de Hidrólise 44/50.....	72
<i>4.9.2.1 Nanocristais de Celulose (NCCs).....</i>	<i>74</i>
4.9.5 Condição de Hidrólise 64/40.....	76
4.9.6 Condição de Hidrólise 64/50.....	79
4.9.7 Condição de Hidrólise 64/60.....	84
4.10 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) PARA NANOCELULOSE.....	89

4.11 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DR-X) PARA NANOCELULOSE.	95
5. CONCLUSÕES.....	98
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	100

1. INTRODUÇÃO

No decorrer dos últimos anos um assunto que vem ganhando amplo destaque na mídia mundial é o impacto ambiental gerado por materiais de uso diário que são descartados e não reutilizados. Um caso especial é o dos materiais plásticos sintéticos, muito utilizados na produção de embalagens de alimentos, por exemplo, entre outros produtos de uso comum no cotidiano. (RUBIRA et al., 2009).

A utilização de recursos não renováveis para produção de energia e materiais tem andado na contramão dos avanços da tecnologia seja pela sua extração limitada como no caso do petróleo, ou pelo impacto ambiental gerado na emissão de gases das usinas termoelétricas, por exemplo.

A busca por energia denominada limpa e materiais de fontes renováveis é o foco do desenvolvimento tecnológico nos últimos tempos. Tanto em linhas de pesquisas com experimentos laboratoriais como em escala industrial no desenvolvimento de novos produtos com tecnologia sustentável oriunda de fontes renováveis.

Uma alternativa que vem sendo muito aplicada e cada vez mais se torna material de estudo para novos produtos de aplicações diversas são as fibras naturais, em especial as lignocelulósicas. Os estudos de aplicações de fibras naturais ganharam força nas últimas décadas devido à necessidade de se reduzir a utilização de fontes não renováveis e, também, pelo extenso leque de possibilidades de utilizações que estas fibras podem apresentar devido as suas características morfológicas e composição química.

A utilização das fibras naturais em materiais poliméricos ou compósitos de matrizes poliméricas são, de modo geral, aplicações para reforços ou para proporcionar características de biodegradabilidade para os materiais, o que não se observa em materiais de origem sintética que, geralmente, levam um período muito extenso para se decompor no meio ambiente quando comparados aos períodos apresentados na degradação dos materiais utilizando fibras naturais.

Nos casos onde se deseja melhorar as propriedades mecânicas de um material compósito existe a possibilidade de se utilizar as fibras naturais em sua forma bruta ou aplicando determinados processos de tratamento das fibras para isolamento da celulose, além da possibilidade de obtenção de celulose em nanoescala.

Nesses processos parte dos materiais como lignina, hemicelulose e extrativos são removidos das fibras e o resultado é a obtenção e isolamento da celulose de uma fibra vegetal.

A partir deste isolamento podemos tratar a celulose de diferentes maneiras com a finalidade de obter segmentos de celulose em diferentes escalas para aplicações nos materiais poliméricos e compósitos.

Existem processos (mecânicos e enzimáticos) em que se obtém fibras de celulose com comprimento em escala micrométrica e diâmetro na escala nanométrica, conhecidas como nanofibrilas de celulose (NFCs). Em outros casos utilizamos processos químicos onde a celulose pode ser encontrada como pequenos segmentos cristalinos na escala nanométrica, denominados nanocristais de celulose (NCCs). (PAKKO et al., 2007).

Existem processos mecânicos que utilizam alta rotação para que as fibras sejam “desfibriladas” em segmentos nanométricos através de uma elevada taxa de cisalhamento. (PAKKO et al., 2007; RUBIRA et al., 2009).

A obtenção destes segmentos nanométricos de celulose, sejam eles nanofibrilas ou nanocristais são denominados nanocelulose (NC) e o estudo de suas possíveis aplicações vem ganhando amplo espaço no desenvolvimento tecnológico. (DUFRESNE, 2012).

A utilização destes materiais oriundos da celulose presente nas fibras vegetais proporciona um aumento na resistência mecânica dos materiais poliméricos, maior estabilidade térmica em alguns casos e, por se tratar de um material proveniente de fonte natural renovável, confere características de biodegradabilidade aos materiais em que são aplicados.

Com a possibilidade de se criar materiais sem utilização de matéria prima não renovável, e que atenda as necessidades ambientais em termos de reciclagem e degradação, o cultivo e produção de diferentes fibras naturais ganhou impulso nos últimos anos. (RUBIRA et al., 2009).

Outra alternativa para a utilização de fibras naturais em materiais é a destinação e reaproveitamento de dejetos industriais como a casca de soja, resíduo da produção de óleo e derivados, alguns resíduos da produção de bebidas como, por exemplo, cascas e caroços de frutas, bagaço e cascas de cereais como cascas de arroz, palha e espiga de milho entre outros. Alguns setores geram resíduos com potencial para a reutilização e aplicação em diferentes áreas como farmacêutica, engenharias, materiais, entre outras. Um exemplo são as usinas de

produção de açúcar e álcool que geram milhões de toneladas de bagaço de cana e palha de cana de açúcar anualmente. (DEBIAGI et al., 2012; RUBIRA et al., 2009).

A reutilização destes resíduos é tema de uma grande variedade de estudos atualmente, e vem sendo amplamente utilizado na tecnologia de desenvolvimento de novos materiais e substituição de materiais de origem sintética por fibras, ou parte delas como lignina e celulose, na composição de materiais poliméricos como embalagens e compósitos de matriz polimérica. (ALMEIDA, 2014; DEBIAGI et al., 2012; MARINELLI et al., 2008).

Estes resíduos muitas vezes não apresentam características morfológicas e de composição química favorável para a utilização em materiais se comparados com as fibras naturais das florestas de cultivo. Os resíduos, geralmente, apresentam percentual de celulose inferior e superfície de contato menor em relação às fibras de cultivo. Precisam de tratamentos superficiais como remoção de outros insumos dos processos produtivos, mais etapas na preparação das fibras para caracterização e isolamento da celulose, por exemplo.

Porém, a diferença entre a utilização destas fibras e o reaproveitamento de resíduos é que as fibras cultivadas são plantadas, desenvolvidas e colhidas exclusivamente para esta finalidade. No caso dos resíduos industriais são subprodutos que seriam descartados sem uma alternativa de reaproveitamento e ocupariam espaço em aterros sanitários.

Além do fator ambiental em relação a ocupação dos aterros sanitários por estes resíduos existe, também, o fator econômico. Muitos destes resíduos necessitam de coleta especial ou de grande capacidade de coleta por serem gerados em quantidades na escala de toneladas por dia. (GERON, 2007).

Um exemplo claro na diferença de reaproveitamento dos resíduos industriais pode ser observado no setor cervejeiro. Durante o processo de produção são gerados dois resíduos em maiores quantidades, o bagaço de malte após o processo de preparação do mosto, e a levedura que é descartada após a fermentação da cerveja.

Estes resíduos têm destinações totalmente diferentes. O bagaço de malte, conhecido como resíduo úmido, é descartado ou vendido a baixo custo, muitas vezes oferecido sem custos, para a complementação na alimentação de gados e suínos. (GERON, 2007; Coordenação de Processo/Grupo Petrópolis – Boituva, 2014). Esse tipo de destinação não gera renda para a empresa e o sistema de descarte não pode ser administrado de modo que se tenha um controle entre geração e destinação deste subproduto.

No caso da levedura de cerveja após o processo de fermentação ela é enviada para tanques de armazenamento e em seguida destinada ao setor de secagem. O produto gerado é a

levedura de cerveja desidratada, utilizada na composição de rações animais e até mesmo para consumo humano devido ao seu alto percentual de proteína vegetal, em média 40% de sua massa total. Este produto tem um elevado valor agregado uma vez que, antes de se utilizar o processo de secagem da levedura seu descarte era realizado de modo controlado por se tratar de um produto com grande carga biológica ainda ativa. Esse descarte tem um custo e a empresa se responsabilizava pelas questões ambientais que poderiam surgir caso ocorresse um acidente ou vazamento deste material no solo durante o trecho de transporte até o descarte. (Coordenação de Processos/Grupo Petrópolis – Boituva, 2014).

Um estudo com o bagaço de malte foi realizado neste trabalho visando a caracterização das fibras e avaliação do potencial de utilização nos processos de obtenção de nanocelulose a partir do tratamento químico via hidrólise ácida.

1.1. OBJETIVOS

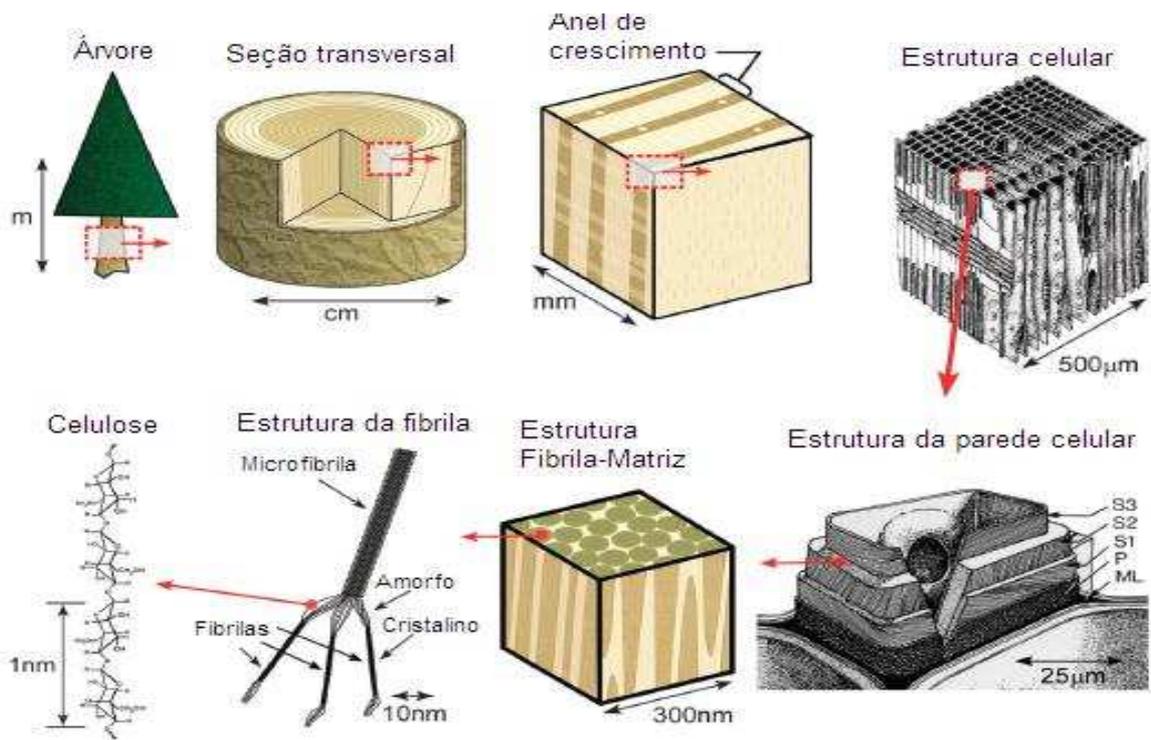
- Determinação da composição química das fibras de bagaço de malte oriundos da produção de cerveja utilizando normas (TAPPI) para a determinação dos percentuais de lignina total, hemicelulose, holocelulose, α -celulose e cinzas;
- Caracterização da morfologia das fibras brutas e após processo de branqueamento através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Avaliação da efetividade do processo de branqueamento das fibras brutas através de espectros obtidos pela técnica de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e difração de raios-x (DR-X), análise termogravimétrica (TGA);
- Obtenção de nanocelulose via hidrólise ácida utilizando diferentes concentrações de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e condições de temperatura ($^{\circ}C$);
- Caracterização da nanocelulose através das técnicas de microscopia de força atômica (AFM), microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FESEM), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difração de raios-x (DR-X) e análise termogravimétrica (TGA).

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS

As fibras lignocelulósicas são compostas basicamente por celulose, lignina e hemicelulose. Cada vegetal tem uma composição química diferente com teores variados de cada um desses componentes, o que lhes proporcionam aspecto e propriedades relativas a cada espécie. O percentual desses componentes na composição química destes vegetais pode determinar, também, qual o clima e região geográfica adequada para o plantio e cultivo de cada vegetal. (RUBIRA et al.,2009).

FIGURA 1 – Estrutura hierárquica de uma árvore até a molécula de celulose.

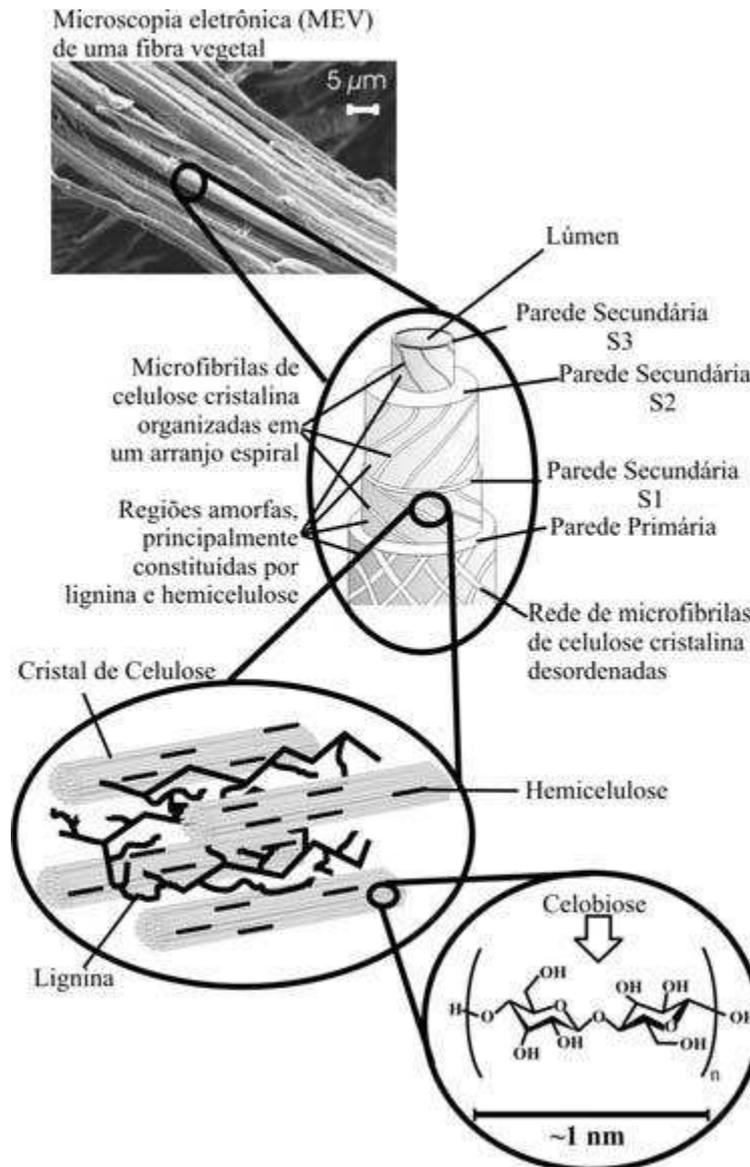


FONTE – DUFRESNE, 2012.

A figura 1 apresenta a estrutura hierárquica de uma árvore até uma cadeia isolada de celulose. Na estrutura da parede celular podemos observar P, S1, S2 e S3, onde P representa a parede primária da parede celular que é formada inicialmente na estrutura da parede celular através do crescimento das células que envolvem a parede secundária.

As demais representações, S1, S2 e S3 se referem a parede secundária da parede celular. Onde S2 é, majoritariamente, responsável pelas propriedades mecânicas da fibra. Nela estão presentes diversas microfibrilas dispostas helicoidalmente formadas por cadeias de celulose que se organizam no sentido da fibra. (RUBIRA et al., 2009).

FIGURA 2 – Demonstração de uma fibra lignocelulósica a partir de uma imagem de MEV.



FONTE – RUBIRA et al.,2009

A figura 2 apresenta a estrutura de uma fibra lignocelulósica de eucalipto e sua imagem obtida através de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Conforme descrito na figura 2, com base em Rubira, 2009, as cadeias de celulose presentes na parede secundária da estrutura da parede celular, responsáveis pelas

características e propriedades mecânicas, estão dispostas de acordo com o sentido da fibra. Junto às cadeias de celulose podemos observar, também, a presença de outros componentes no interior da parede secundária S2 como lignina e hemicelulose.

2.1.1 – Aplicação das Fibras Lignocelulósicas em Polímeros e Compósitos de Matriz Polimérica.

As vantagens em se utilizar fibras naturais em matrizes poliméricas vão além de suas características e propriedades mecânicas. Um fator de grande importância que diferencia diretamente as fibras naturais de materiais sintéticos é a biodegradabilidade. Do ponto de vista econômico a utilização de fibras naturais pode reduzir o custo da produção de materiais sendo utilizada como carga sem a necessidade de que agreguem características e propriedades ao produto final, e sim, apenas com o intuito de reduzir a utilização de materiais termoplásticos de maior custo e que necessitam de processamento industrial.

Em relação ao impacto ambiental a utilização de fibras naturais pode reduzir a emissão de CO₂ na atmosfera durante seu processo de produção e utilização, além de auxiliar na fixação de carbono na natureza. Os compósitos de polipropileno são exemplos, estima-se que compósitos que contenham 65% de fibras naturais armazenariam 325kg de carbono/tonelada em média durante sua vida útil. A utilização de fibras naturais em compósitos com matriz biodegradável possibilita que estes materiais sejam compostados após sua utilização, sendo assim uma alternativa para quando não existe a possibilidade de reciclagem deste material, um exemplo são alguns compósitos de PHB (polihidróxibutirato) reforçados com fibras naturais. (MARINELLI et al., 2008; RUBIRA et al., 2009).

TABELA 1 – Propriedades mecânicas das fibras naturais e fibras sintéticas.

Fibra	Densidade (g/cm³)	Alongamento (%)	Tensão de ruptura (MPa)	Módulo de Young (GPa)
Algodão	1,5 – 1,6	7,0 – 8,0	287,0 – 597,0	5,5 – 12,6
Juta	1,3	1,5 – 1,8	393,0 – 773,0	26,5
Rami	-	3,6 – 3,8	400,0 – 938,0	61,4 – 128,0
Linho	1,5	2,7 – 3,2	345,0 – 1035,0	27,6
Sisal	1,5	2,0 – 2,5	511,0- 635,0	9,4 – 22,0
Coco	1,2	3,0	175,0	4,0 – 6,0
Curauá	1,4	4,2	890,0 – 4.200	50,4
Vidro-E	2,5	2,5	2.000 – 3.500	70,0
Vidro-S	2,5	2,8	4.750	86,0
Aramida	1,4	3,3 – 3,7	3.000 – 3.150	63,0 – 67,0
Carbono	1,4	1,4 – 1,8	4.000	

FONTE – MARINELLI et al., 2008.

A Tabela 1 apresenta alguns dados referentes às propriedades mecânicas de algumas fibras naturais e sintéticas. Como podemos observar, as fibras sintéticas apresentam maior resistência à tensão de ruptura, podendo chegar a resultados superiores em 25 vezes se comparados com as fibras naturais, como no caso das fibras de Vidro-S em relação às fibras de Coco. As fibras sintéticas apresentam, também, maior módulo de Young em relação às fibras naturais, no caso das fibras de carbono quando comparadas as fibras de coco esse valor pode chegar até 60 vezes.

O fato de que as fibras sintéticas possuem maior resistência à tensão de ruptura e maior módulo de Young em relação às fibras naturais é que essas características estão diretamente ligadas. Num ensaio de tração podemos determinar o módulo de Young dos materiais aplicando uma determinada carga em um intervalo de tempo de modo a tracionar o

material até que ocorra sua ruptura, quanto maior o módulo de Young obtido no ensaio maior será a força (N) utilizada para que ocorra a ruptura deste material. Isso pode ser confirmado observando que os valores de tensão de ruptura das fibras de carbono que tendem a não se deformar elasticamente por possuírem uma estrutura rígida de ligações de carbono.

Por outro lado, as fibras naturais apresentam menor densidade em relação à algumas fibras sintéticas descritas na Tabela 1 como, por exemplo, as fibras de juta, que apresentam, aproximadamente, metade do valor da densidade das fibras de Vidro-E e Vidro-S.

Isso ocorre porque as fibras de vidros são compósitos onde os filamentos de vidros são recobertos geralmente por resinas. Esses filamentos apresentam estrutura amorfa, com ligações químicas relativamente fracas se comparadas às ligações de hidrogênio presentes na celulose das fibras naturais e na aramida interligando suas cadeias através de grupos benzenos, e ligações de carbono presentes nas fibras de carbono. (KEMERICH et al., 2013).

A força de ligação entre as ligações presentes nas fibras de aramida e carbono são tão intensas que as cadeias, no caso da aramida e das fibras naturais, estão dispostas de maneira muito próxima uma das outras fazendo com que o material tenha um volume menor em determinada quantidade de massa. Isso resulta numa densidade menor se comparada com a estrutura amorfa dos vidros que possuem maior volume por unidade de massa e, conseqüentemente, densidade maior.

Com a ascensão na utilização de materiais estruturados com fibras naturais além de gerar a redução do consumo de materiais plásticos nas indústrias gerou, também, impacto no âmbito socioeconômico nas regiões de cultivo, uma vez que, com o aumento da produção de fibras e implantação de cooperativas e empresas privadas nessas regiões, houve aumento na oferta de emprego e geração de renda para as comunidades ribeirinhas que habitam estas regiões, em especial no norte do Brasil. (MARINELLI, A. L., 2009).

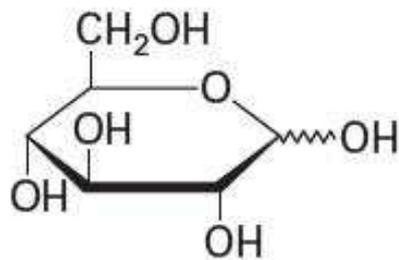
Com a necessidade de ampliar o cultivo e produção de fibras de maneira organizada e rentável, as comunidades ribeirinhas criaram cooperativas para administrar estas regiões de plantio e seus trabalhadores. Além destas cooperativas criadas com auxílio e incentivo fiscal, atualmente existem, também, empresas do setor privado que atuam na região na produção de fibras como, por exemplo, a Brasjuta da Amazônia S/A que atua na cidade de Manaus/AM no cultivo e preparação de fibras de juta. A COOMAPEM (Cooperativa Mista Agropecuária de Manacapuru) situada na cidade de Manacapuru/AM é um dos modelos de cooperativas que atuam na região norte do Brasil no cultivo de fibras naturais como juta e malva. Suas fibras são produzidas e preparadas para artesanatos, indústria automotiva e de tecidos, e produção de utensílios como bolsas, tapetes, sacos, entre outros. (MARINELLI, A. L., 2008).

2.2. CELULOSE

A celulose é o polímero natural mais abundante no planeta. Anualmente a natureza produz, em média, algo em torno de 50 bilhões de toneladas deste material. (REIGOTA, 2013; RUBIRA et al., 2009).

Sua unidade de repetição são duas moléculas de β -D-glicopiranoose, também conhecida como glicose, que se ligam através dos carbonos 1 e 4 de cada molécula. Formando assim uma cadeia de ligações β -1,4-glicosídicas. (DUFRESNE, 2012; RUBIRA et al., 2009).

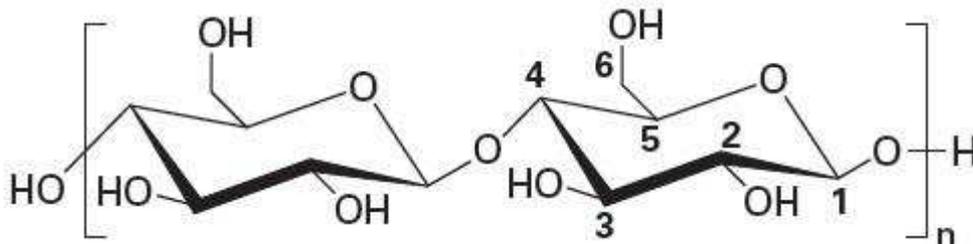
FIGURA 3 – Molécula de D-glicopiranoose.



FONTE – DUFRESNE, 2012.

A figura 3 apresenta uma molécula de D-glicopiranoose isolada. Para que ocorra a polimerização da celulose os carbonos 1 e 4 de duas moléculas distintas de D-glicopiranoose precisam realizar a ligação β -1,4-glicosídica conforme apresentada na figura 4.

FIGURA 4 – Ligação β -1,4-glicosídica entre moléculas de β -D-glicopiranoose.



FONTE: DUFRESNE, 2012.

A figura 4 mostra a ligação β -1,4-glicosídica que ocorre entre duas moléculas de β -D-glicopiranoose. Esta unidade de repetição é denominada celobiose e é a sua polimerização que resulta formação de cadeias de celulose. (HABIBI et al., 2010).

Uma unidade de celobiose apresenta seis grupos hidroxila (O-H), e estes grupos permitem que ocorram ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares entre as cadeias de celulose presentes nas fibras, formando assim microfibrilas de celulose proporcionando resistência e sustentação para as fibras presentes na parede celular. (REIGOTA, 2013; RUBIRA et al., 2009).

Essas ligações de hidrogênio presentes entre as cadeias de celulose são responsáveis pela grande possibilidade da formação de cristais ao longo das microfibrilas de celulose. Estes cristais são insolúveis em água e demais solventes orgânicos devido as fortes e complexas redes formadas por ligações de hidrogênio inter e intramoleculares. (DUFRESNE, 2012; HABIBI, 2010; REIGOTA, 2013; RUBIRA et al., 2009).

Estes cristais são encontrados em regiões denominadas regiões cristalinas da microfibrila de celulose e se apresentam subsequentes as regiões amorfas, onde não existem a ocorrência destes cristais. (DUFRESNE, 2012; REIGOTA, 2013; RUBIRA et al., 2009).

Nestas regiões ocorrem com maior facilidade o ataque do ácido sulfúrico utilizado no processo de hidrólise, fazendo com que as microfibrilas se desmembrem em pequenos segmentos de celulose ou, até mesmo, unidades de celobiose e glicose. (DUFRESNE, 2012).

A celulose pode representar cerca de 40% a 80% da massa total de uma fibra. O percentual presente em cada fibra varia muito de acordo com a espécie e região de cultivo das plantas. Em plantas lenhosas o valor em percentual de celulose na composição química de suas fibras brutas varia em torno de 40% - 50% em média. Para fibras de algodão esses valores podem ultrapassar 80% da massa total da fibra bruta. (DUFRESNE, 2012; RUBIRA et al., 2009).

A tabela 2 mostra valores dos níveis de celulose, hemicelulose e lignina de algumas fibras.

TABELA 2 – Composição química de fibras lignocelulósicas.

Fonte	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina(%)	Extrativos (%)
Palha de Trigo	30	50	15	5
Bagaço de Cana	40	30	20	10
Madeiras Macias	40 – 44	25 – 29	25 – 31	1 – 5
Madeiras Duras	43 – 47	25 – 35	16 – 24	2 – 8
Linho	71,2	20,6	2,2	6
Juta	71,5	13,6	13,1	1,8
Sisal	77,6	4 – 8	13,1	1,8
Rami	76,2	16,7	0,7	6,4
Algodão	95	2	0,9	0,4

FONTE – REIGOTA, 2013.

Na tabela 2 podemos observar a composição química de diferentes fibras lignocelulósicas. Essas fibras apresentam valores em percentual diferentes para cada componente de suas estruturas e composições. Isso ocorre devido a diferença entre as espécies e características distintas que apresentam uma em relação as outras. As fibras de sisal são, praticamente, as fibras mais inceridas no mercado atualmente. Apesar das fibras de algodão apresentarem um percentual superior de celulose em relação as fibras de sisal, sua utilização n em materiais e aplicações tecnológicas como em polímeros ou compósitos é menos explorada devido a grande utilização destas fibras em outras áreas como, por exemplo, nos setores de higiene e saúde, confecção de tecidos e malhas entre outros.

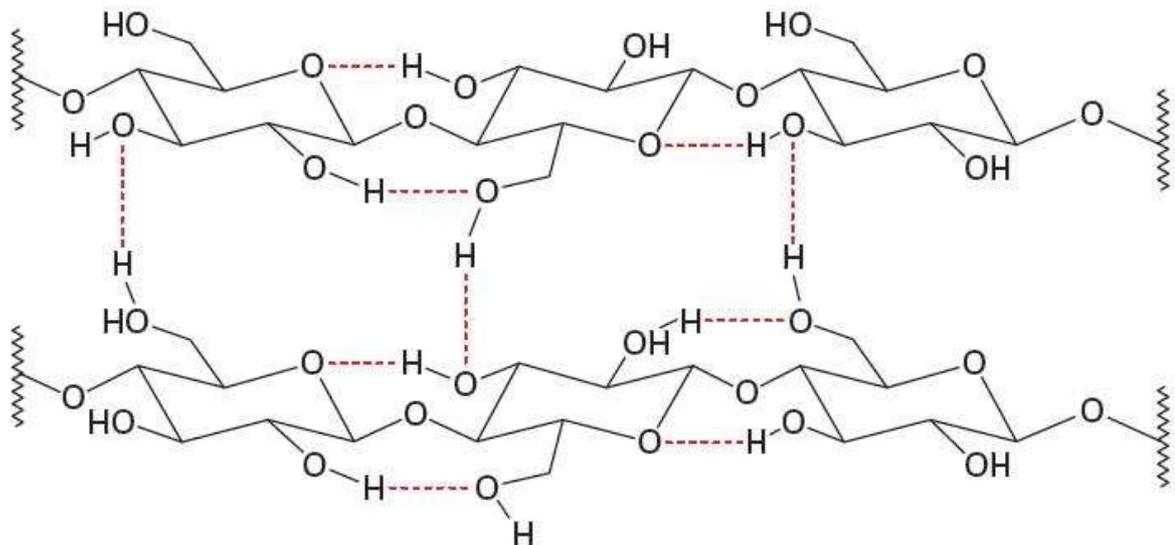
2.2.1 – Microfibrilas de Celulose

As microfibrilas de celulose são formadas quando ocorrem ligações de hidrogênio (H) entre as cadeias de celulose. Estas ligações são realizadas pelos seis grupos hidroxilas (O-H) presentes nas unidades de celobiose. Esses grupos podem interagir tanto de maneira intermolecular com outras cadeias de celulose, quanto, realizar ligações de caráter intramolecular entre os átomos que compõe a mesma cadeia de celulose. (DUFRESNE, 2012).

As microfibrilas de celulose medem em torno de 10 – 30 nm de diâmetro e se apresentam no modo de empacotamento destas cadeias. Este empacotamento pode variar entre 30 a 100 cadeias de celulose paralelas interligadas pelas ligações de hidrogênio e apresentam regiões amorfas e cristalinas ao longo do seu comprimento. (DUFRESNE, 2012; RUBIRA, 2009).

A Figura 5 mostra o esquema de ligações de hidrogênio intermoleculares e intramoleculares realizadas pelas cadeias de celulose na formação das microfibrilas.

FIGURA 5 – Representação esquemática de ligações de hidrogênio inter e intramoleculares na celulose.



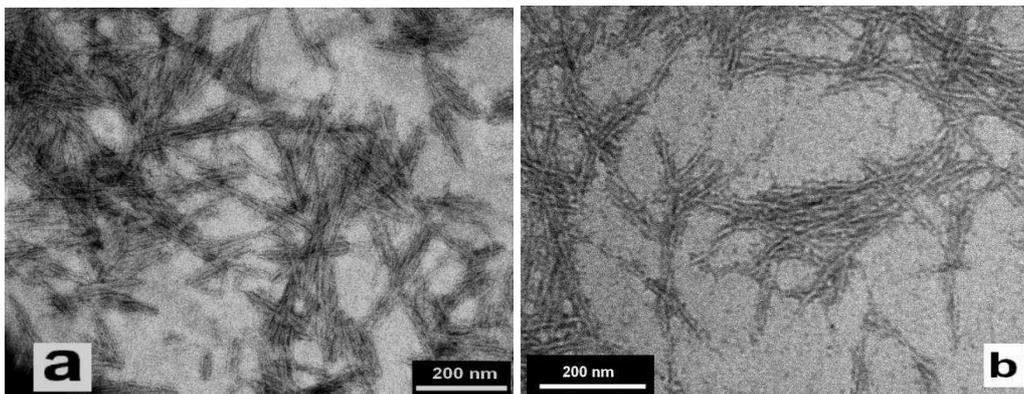
FONTE – DUFRESNE, 2012.

2.2.2 – Nanocristais de Celulose (NCCs)

As fibras lignocelulósicas apresentam em suas microfibrilas regiões amorfas, consideradas como uma região de desordem. Nas regiões amorfas a interação entre as microfibrilas não ocorre de forma tão efetiva quanto nas zonas de região cristalina. (REIGOTA, 2013).

A região cristalina das microfibrilas de celulose apresenta interação muito mais efetiva entre as microfibrilas do que na região amorfa. Essas interações são resultantes das ligações de hidrogênio realizadas entre as cadeias de celulose que compõem a microfibrila. (FLAUZINO NETO, 2012).

FIGURA 6 – NCCs extraídos das fibras de sisal.



FONTE: MARIANO, 2013.

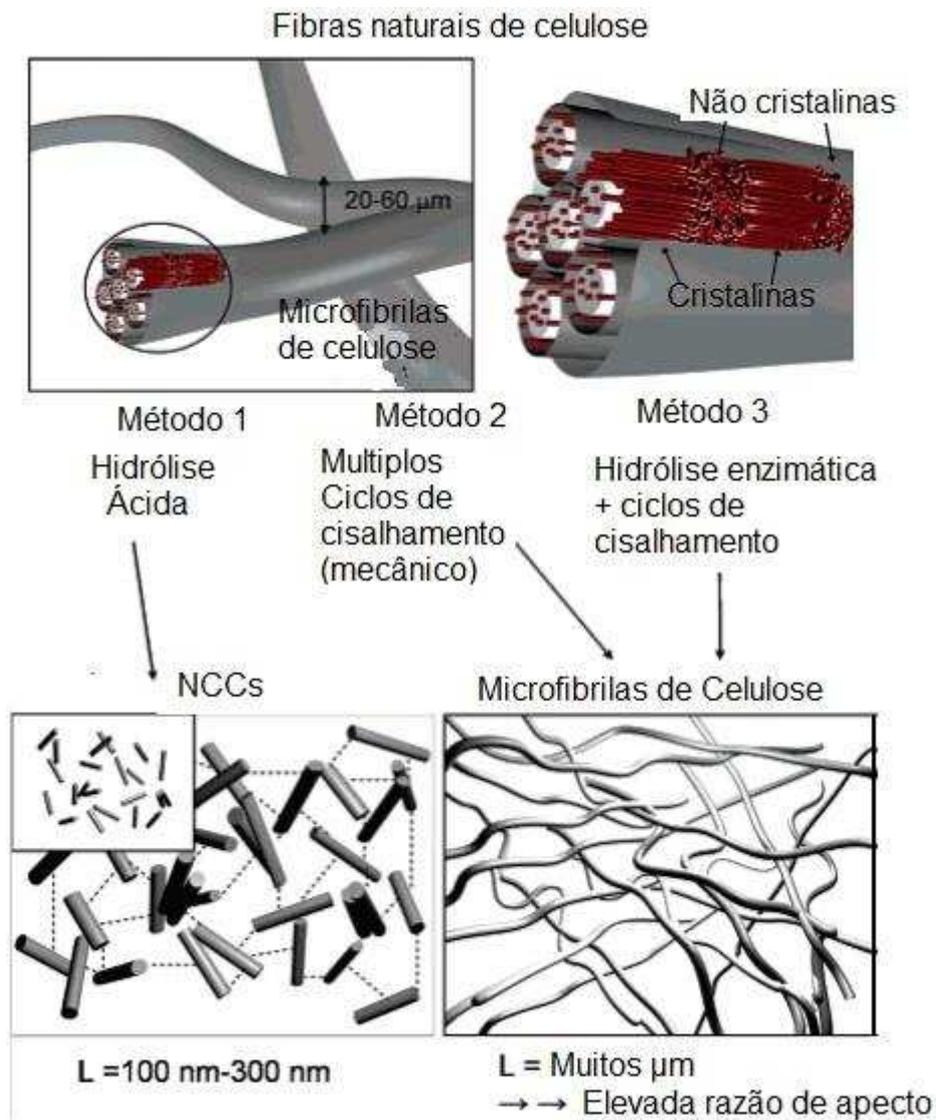
A figura 6 apresenta imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão dos NCCs extraídos das fibras de sisal via hidrólise ácida.

Os NCCs são monocristais encontrados nas regiões cristalinas das microfibrilas de celulose. Apresentam aspecto acicular no formato de finas agulhas em escala nanométrica. (REIGOTA, 2013).

A quantidade de regiões cristalinas presentes no interior das microfibrilas pode variar de acordo com a espécie e origem da planta. (REIGOTA, 2013; RUBIRA, 2009).

As regiões amorfas e cristalinas das microfibrilas de celulose estão representadas na figura 7, e descritas como não cristalinas e Cristalinas, respectivamente. No processo de hidrólise ácida a região amorfa é a mais suscetível ao ataque, devido a ser menos organizada em relação à fase cristalina. Isto se deve ao fato das regiões amorfas serem randomicamente orientadas e, conseqüentemente, apresentarem menor densidade que as regiões cristalinas.

FIGURA 7: Ilustração das fibras de celulose e diferentes métodos de obtenção de NCCs e MFCs.



FONTE: PAKKOO et al., 2007, adaptado pelo autor.

O processo de decomposição das fibras de celulose pode ser realizado, também, por meios mecânicos e via hidrólise enzimática. Nestes processos o material obtido é a microfibrila de celulose MFC. No caso de obtenção dos NCCs o processo utilizado é a hidrólise ácida. (REIGOTA, 2013; RUBIRA et al., 2009).

2.3 – HEMICELULOSE

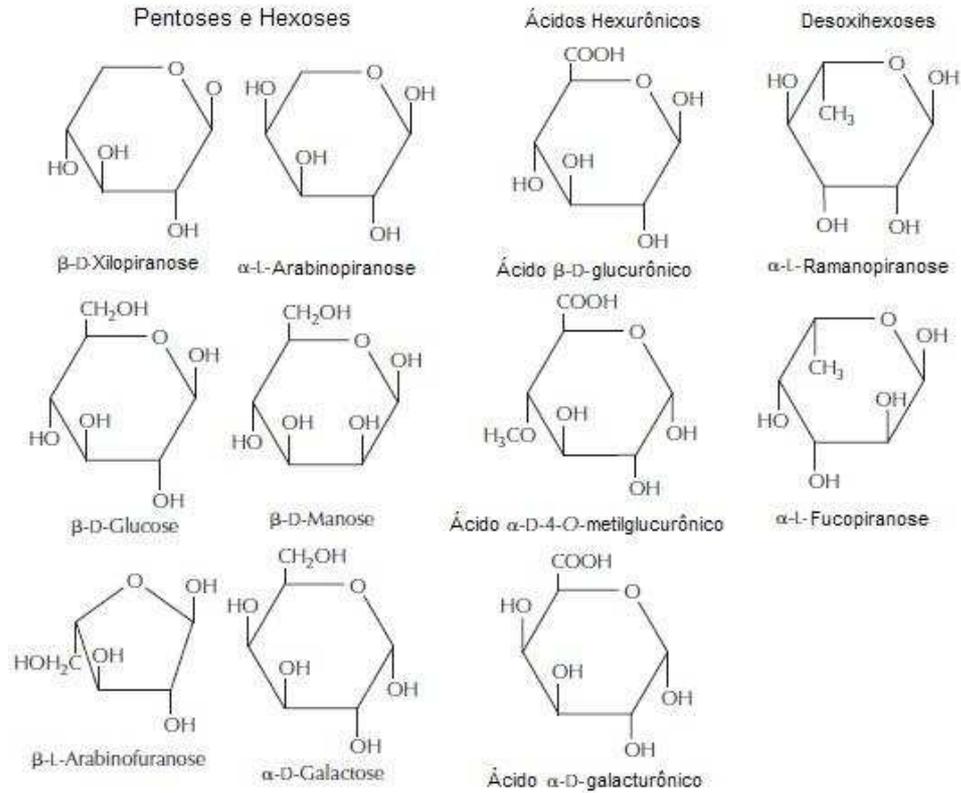
A hemicelulose é um dos componentes que, junto à celulose e à lignina, compõem a estrutura da parede celular das fibras lignocelulósicas. Sua interação com as microfibrilas de celulose ocorrem através das ligações de hidrogênio e, também, por ligações covalente. (REIGOTA, 2013).

A estrutura da hemicelulose é composta por diversos monossacarídeos polimerizados, como xilose e arabinose (carboidratos de cinco carbonos), galactose, glucose e manose (carboidratos de seis carbonos) entre outros açúcares e ácidos. Devido à presença de diversos monossacarídeos em sua estrutura a hemicelulose é considerada um polissacarídeo de característica hidrofílica e que apresenta um elevado número de ramificações entre suas cadeias. (DUFRESNE, 2012; REIGOTA, 2013).

As cadeias de hemicelulose, diferentemente das de celulose, não apresentam cristalinidade e são naturalmente amorfas devido à morfologia das moléculas dos monossacarídeos que constituem sua estrutura. (RUBIRA et al., 2009)

No caso da hemicelulose os tipos de ligações que ocorrem na polimerização deste polissacarídeo são β -1,3 e, também, a ligação β -1,4 como no caso da polimerização das cadeias de celulose. (REIGOTA, 2013; RUBIRA et al., 2009).

FIGURA 8 – Principais monossacarídeos e componentes da estrutura da hemicelulose.



FONTE – XU, 2010

2.4 – LIGNINA

A parede celular das fibras apresenta, também, além de celulose e hemicelulose em sua estrutura outro componente denominado lignina. A lignina é responsável pelo enrijecimento no interior das fibras e interage com as cadeias de celulose e hemicelulose através de ligações de caráter covalente entre seus constituintes. (RUBIRA et al., 2009).

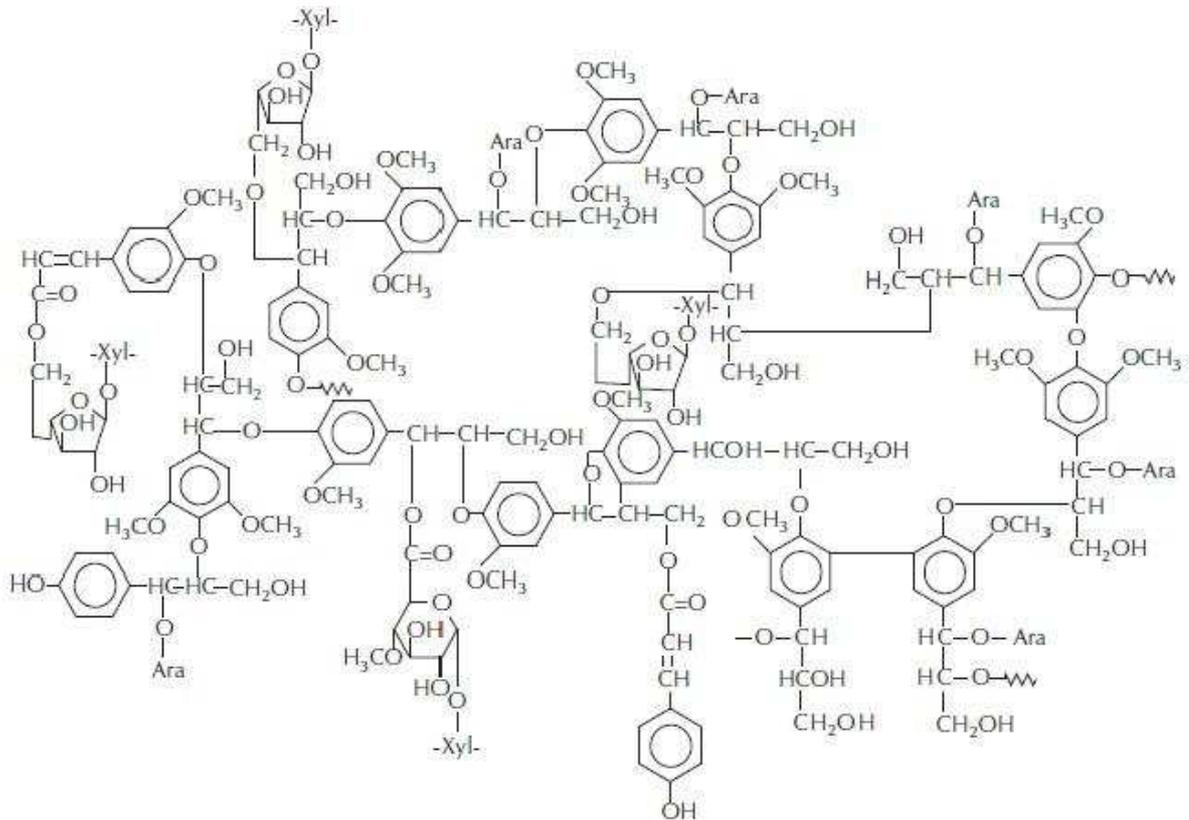
Os principais grupos que constituem a estrutura da lignina são os grupos fenóis, o que classifica as cadeias de lignina como polifenóis. Estes grupos fenóis formam uma cadeia de arranjo irregular e tridimensional.

A lignina é um material hidrofóbico o qual é constituído por um arranjo irregular de varias unidades de fenilpropano, porém, pode haver a presença de grupos hidroxila e metoxila como substituintes no grupo fenil. Apresentam estrutura tridimensional, altamente ramificada e pode ser classificada como um polifenol (REIGOTA, 2013; RUBIRA et al., 2009).

Ainda hoje não há uma definição na maneira de se apresentar a estrutura da lignina didaticamente em relação ao seu arranjo químico e espacial devido ao fato de não haver um

método adequado para a extração das cadeias de lignina em sua forma nativa. (RUBIRA et al., 2009).

FIGURA 9 – Provável estrutura da lignina presentes na palha de trigo.



FONTE: XU, 2010.

2.7 – PROCESSO DE PRODUÇÃO DA CERVEJA

A cerveja pode ser produzida de diferentes formas e através diferentes equipamentos, seja ela denominada artesanal – produções de menor porte, fabricadas em casa e por microcervejarias – ou cervejas comerciais – produzidas por grandes marcas e em grande escala.

Por definição a cerveja é, basicamente, composta por malte, lúpulo, levedura e água, onde, o malte pode ser obtido através da germinação de diferentes grãos como cevada, trigo, arroz e centeio, por exemplo.

O lúpulo é responsável pelas características de amargor e notas verdes, florais e até mesmo cítricas no sabor da cerveja.

A levedura é responsável pela fermentação dos açúcares presentes no mosto. Sua função é convertê-los em álcool e, em determinados casos, pode proporcionar um paladar característico ao produto final de determinados tipos de levedura.

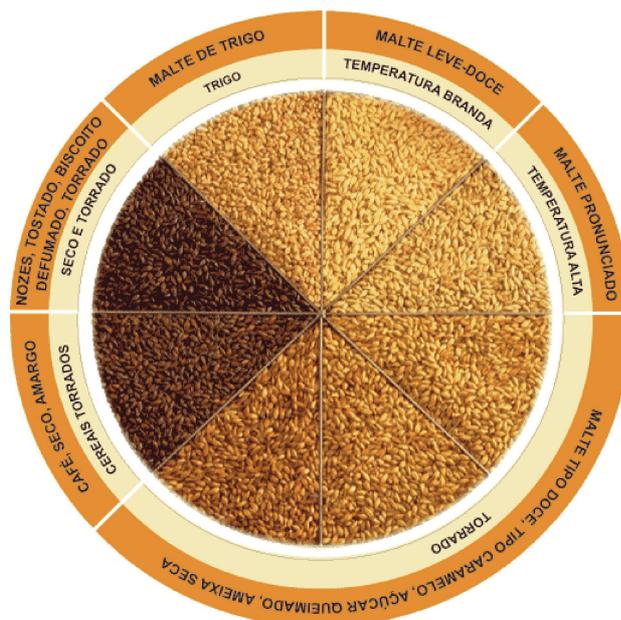
O processo de produção se inicia com a análise de pH da água. O pH da água pode influenciar no sabor da cerveja. Existem tipos de cervejas que são mais adequados para águas com pH alcalino e outras que se beneficiam do pH ácido e uma alteração de pH na produção pode acarretar num produto fora das especificações e padrões de análises sensoriais.

Num processo básico de produção, sem especificações de modelo ou características da cerveja, após a análise da água se inicia o cozimento do malte. Este procedimento requer controle de temperatura, que varia entre 65°C e 68°C. O objetivo do cozimento do malte é que todo o amido presente na estrutura deste cereal seja quebrado em pequenos segmentos de glicose para que, posteriormente, a levedura possa realizar a fermentação.

Alem de produzir o alimento essencial para a levedura o malte, também, é o principal responsável em proporcionar sabor à cerveja.

Existem variados tipos de malte, de diferentes regiões de cultivo e tipos de germinação, porém, a técnica mais utilizada para proporcionar diferentes sabores à cerveja é o processo de torra dos grãos. A partir deste processo podem-se obter cervejas com tonalidades mais escuras e com sabores distintos das cervejas tipicamente claras.

FIGURA 10 - Tipos e características do malte.



FONTE: Como fazer Cerveja, 2016.

Após o processo de cozimento do malte, e conversão de todo o amido em glicose, seus resíduos são coletados para que ocorra a fervura, da nesta etapa é que o lúpulo é adicionado.

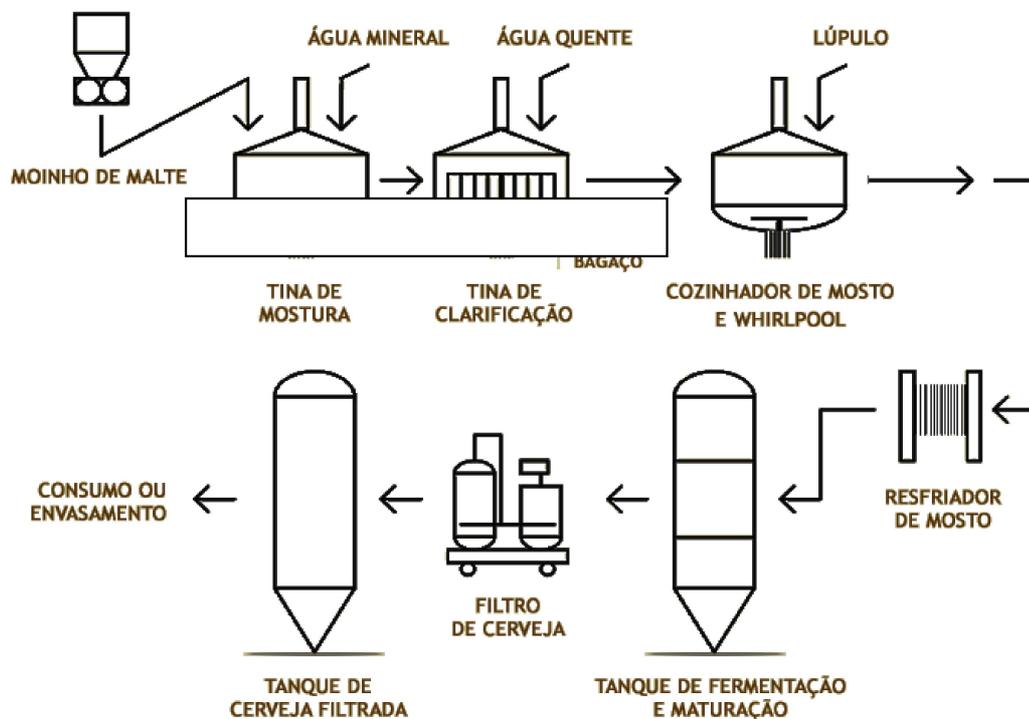
Existem diferentes técnicas de aplicação do lúpulo na produção de cerveja, onde sua adição é feita em diferentes rampas de temperatura e etapas da fervura para que se obtenha as características desejadas para um determinado tipo de cerveja.

Após a fervura o mosto é filtrado para coletar os possíveis resíduos dos processos anteriores e podem ser aplicados diferentes procedimentos para clarificação da cerveja, porém, isto é relativo para determinados tipos de cerveja e suas técnicas de produção.

Em seguida a o mosto é armazenado em um recipiente e é adicionada uma quantidade de levedura *in natura* para que ocorra a fermentação do mosto. Este processo pode levar dias, semanas e até mesmo meses dependendo do tipo de cerveja que se está produzindo.

O resíduo utilizado no desenvolvimento deste trabalho é o bagaço de malte que é gerado após a etapa de cozimento.

FIGURA 11 - Ilustração do processo de produção da cerveja.



FONTE: Cervejaria Dortmund.

2.7 – BAGAÇO DE MALTE

O malte é obtido através da germinação e dessecação de grãos, entre eles o trigo e a cevada que são os mais utilizados na produção de cerveja. O material utilizado neste trabalho é o bagaço de malte oriundo da cevada e resíduo da produção de cerveja.

FIGURA 12 - Grãos de malte antes do processo de cozimento.



FONTE: O AUTOR

O processo de malteação é a principal destinação dos grãos de cevada no Brasil, porém, o país produz apenas em torno de 30% da demanda utilizada pelas indústrias cervejeiras. A principal região de produção dos grãos é a região Sul do país por apresentar as condições climáticas ideais para o cultivo da cevada que é um cereal característico do inverno. Para suprir a demanda de produção das cervejarias brasileiras muitos grãos de cevada, ou até mesmo o malte já germinado, são importados da Argentina e Uruguai. (DEBIAGI et al., 2012), (Coordenação de Processos, Grupo Petrópolis, 2014).

Apesar do crescimento econômico e geração de novos empregos no setor, o aumento da produção industrial de cerveja resulta em maior consumo de matéria prima e, conseqüentemente, o aumento da produção de resíduos. O setor cervejeiro é um dos que menos apresenta alternativas para se reaproveitamento dos subprodutos dos processos industriais, o bagaço de malte, por exemplo, é comumente utilizado como material de compostagem para plantações e complementação na alimentação de criações de gados e suínos o que o caracteriza como um resíduo de pouco valor agregado e praticamente material de descarte no pós-processo. (GERON, 2007).

O objetivo deste trabalho é apresentar alternativas para a reutilização do bagaço de malte que além de ser uma fonte rica de nutrientes para fauna e flora pode, também, ser

utilizado como recurso para obtenção de reforços para materiais poliméricos e compósitos, e aplicações na área farmacêutica (LUZ, 2011), entre outras linhas de estudos e tecnologias, agregando valor ao subproduto gerado em maior volume pelo setor cervejeiro atualmente.

3 – MATERIAIS E MÉTODOS.

3.1 – MATERIAIS UTILIZADOS.

Os reagentes utilizados: ácido sulfúrico 95% - 98% (Dinâmica), hidróxido de sódio (Dinâmica), ácido acético (Ecibra), clorito de sódio (Sigma – Aldrich).

O bagaço de malte residual da produção de cerveja foi gentilmente cedido pela Cervejaria Itaipava, Grupo Petrópolis da unidade fabril de Boituva/SP.

3.1.2 – Bagaço de Malte.

O bagaço de malte foi coletado logo após o processo de filtração. As fibras foram lavadas para retirada dos resíduos de cerveja e secas em estufa com circulação de ar (Nova Ética, Brasil – 420) por um período de 12 horas à 80°C. Em seguida as fibras foram trituradas com o auxílio de um micro Turrax. Após a trituração as fibras foram, novamente, secas em estufa e armazenadas em local seco e ao abrigo de luz.

A trituração das fibras com a utilização do Turrax foi efetiva de maneira que não foi necessária a utilização de peneiras para que fossem separadas fibras com diferentes granulometrias.

FIGURA 13: Bagaço de malte após processo de cozimento.



FONTE: O AUTOR, 2015.

Podemos observar em (A) as fibras e seu aspecto logo após seu descarte ao final do sua utilização no processo de produção da cerveja. Na figura (B) as fibras foram trituradas para que, posteriormente, fossem utilizadas na caracterização e desenvolvimento do trabalho.

3.2 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS FIBRAS

As fibras foram secas em estufa (Nova Ética, Brasil – 420), pesadas em uma balança analítica (SHIMADZU AY220, Marte, Brasil), e armazenadas em um dessecador. Todas as análises referentes à caracterização da composição química das fibras de bagaço de malte foram realizadas em triplicata.

3.2.1 – Teor de Cinzas

A análise do teor de cinzas das fibras foi realizada segundo a norma TAPPI T211^{om-93}.

Um cadinho foi calcinado a 600° por 3 horas e alocado no dessecador até que atingisse temperatura ambiente. Em seguida a amostra seca foi pesada no cadinho, aproximadamente 1,0g, e levada para o forno mufla (LF0212, Jung, Brasil), pré aquecido a temperatura de 600°C, por um período de 3 horas. Após este período o cadinho foi retirado do forno mufla e colocado no dessecador até que atingisse a temperatura ambiente para que fosse pesado. O teor de cinzas foi determinado conforme a equação 1.

$$\text{Teor de cinzas (\%)} = \frac{m_1}{m_2} \times 100 \quad (1)$$

Onde: m1 = massa inicial (g), m2= massa final (g), Teor de cinzas = percentual de cinzas (%).

3.2.2 – Teor de extrativos solúveis em água.

A norma aplicada na determinação do teor de extrativos solúveis em água foi a TAPPI T212^{om-98}.

Uma quantidade de 5,0 g de amostra seca foi pesada e adicionada a um Béquer com capacidade para 2000,0 mL junto a 1000,0 mL de água deionizada. O material foi submetido a agitação em banho-maria a uma temperatura de 70°C por um período de 1 hora.

Após este período foi retirada a água utilizada na primeira etapa da extração e adicionados outros 1000,0 mL de água deionizada para mais um ciclo de agitação sob as mesmas condições de temperatura e tempo.

Em seguida as fibras foram filtradas e secas em estufa (Nova Ética, Brasil – 420) por um período de 6 horas a 105°C e em seguida colocadas no dessecador até atingirem temperatura ambiente.

As fibras secas foram pesadas e a determinação do teor de extrativos solúveis em água é dada pela equação 2.

$$(\%)Teor\ Ext.H_2O = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100 \quad (2)$$

Onde: m1 = massa inicial (g), m2 = massa final (g), (%)Teor Ext.H₂O = Percentual de extrativos solúveis em água presentes nas fibras.

3.2.3 – Determinação do Teor de Lignina Klason Total

O teor de lignina Klason total presentes nas fibras foi calculado através da soma dos resultados em percentuais obtidos nas determinações de lignina Klason insolúvel, item 3.2.3.1, e de lignina Klason solúvel no item 3.2.3.2.

3.2.3.1 – Teor de Lignina Klason Insolúvel.

O teor de lignina Klason insolúvel foi determinado através da norma TAPPI T222^{om-02} (2002).

Uma quantidade de 1,0 g de amostra das fibras secas foi pesada, adicionado a um almofariz e macerado até que as fibras ficassem homogêneas. Em seguida foram adicionados 15,0 mL de solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄) com concentração de 72% (m/m). Esta solução foi preparada atentando-se a correção na massa pesada de ácido sulfúrico em relação ao percentual de pureza descrita na embalagem do mesmo (98%).

Após a adição da solução de ácido sulfúrico as fibras foram novamente maceradas por um período de 5 minutos para que ocorresse a permeabilidade da solução nas fibras. Esta mistura foi deixada em repouso por um período de 24 horas.

Em seguida a mistura foi transferida para uma proveta de 1000,0 mL e o volume foi completado até 560,0 mL. A mistura total foi colocada em um balão volumétrico com capacidade para 2000,0 ml e submetido ao processo de refluxo, com o auxílio de um condensador, por um período de 4 horas.

A quantidade de lignina insolúvel restante no balão após o processo de refluxo foi coletada e filtrada através de funil de Buchner com o auxílio de um papel filtro (massa previamente medida), e mantida na estufa por 6 horas a uma temperatura de 80°C. O resíduo do filtrado foi coletado para utilização na determinação do teor de lignina solúvel como descreve o item 3.2.3.2.

Em seguida o papel filtro contendo a lignina insolúvel foi colocado no dessecador até que atingisse temperatura ambiente e sua massa foi medida em seguida. O teor de lignina insolúvel nas fibras é descrito pela equação 3.

$$\%Lig. Insolúvel = \frac{m_1}{m_2} \times 100 \quad (3)$$

Onde: m_1 = massa inicial (g), m_2 = massa final (g), %Lig.Insolúvel = percentual de lignina Klason insolúvel presentes nas fibras.

3.2.3.2 – Teor de Lignina Klason Solúvel.

Para determinar o teor de lignina Klason solúvel nas fibras foi utilizada a norma TAPPI T13^{m-54} modificada e adaptada por Botaro, 1996. A técnica aplicada foi a de UV-VIS como descreve a norma.

Uma solução de ácido sulfúrico foi preparada, a partir da mesma solução utilizada inicialmente com concentração de 72% (m/m), agora com concentração de 0,05 mol.L⁻¹ para ser utilizada como referência na técnica de UV-VISO. O filtrado coletado, residual do processo de refluxo descrito no item 3.2.3.1, foi diluído até que sua concentração atingisse o mesmo valor da solução de referência, 0,05 mol.L⁻¹.

Com o auxílio de um espectrofotômetro UV-VIS (Genesys 6, Thermo Scientific, USA) foi realizada a varredura entre os comprimentos de onda de 200 nm a 400 nm. Os valores de absorvância obtidos nos comprimentos de onda de 215 nm e 285 nm foram aplicados à equação 4 para que a concentração de lignina Klason solúvel fosse calculada.

$$C \left(\frac{g}{L} \right) = \frac{[4,53 \times (A_{215} - A_{280})]}{300} \quad (4)$$

Onde: $C_{(g/L)}$ = Concentração de lignina solúvel na amostra expressa em gramas por litro, A_{215} = Valor da absorbância no comprimento de onda de 215 nm, A_{280} = Valor absorbância no comprimento de onda de 280 nm.

O volume do resíduo da filtração foi medido e o valor da concentração foi utilizado para se encontrar a massa total de lignina solúvel. A equação 5 abaixo descreve o valor em percentual de lignina solúvel obtido após os procedimentos.

$$\%Lig.Solúvel = \left(\frac{m1}{m2} \right) \times 100 \quad (5)$$

Onde: %Lig.Solúvel = valor expresso em percentual de lignina Klason solúvel, $m1$ = Massa (g) de lignina solúvel à partir da equação 4, $m2$ = Massa (g) da amostra inicial.

3.2.4 – Teor de Holocelulose

O valor obtido para o teor de holocelulose presente nas fibras foi calculado a partir dos dados descritos na norma TAPPI T257^{om-85}.

Num erlenmeyer de 250,0 mL foi adicionada uma quantidade de amostra das fibras secas de aproximadamente 3,0 g, 120,0 mL de água deionizada. Em seguida 1,0 mL de ácido acético glacial foi adicionado a mistura e, por último, 2,5 g de clorito de sódio.

O erlenmeyer foi tampado e o sistema foi submetido à agitação constante em temperatura de 70°C por um período de 1 hora. Após este período o erlenmeyer foi aberto e, novamente, 1,0 mL de ácido acético e 2,5 g de clorito de sódio foram adicionados ao sistema.

Este procedimento foi repetido por mais uma vez resultando um período de 3 horas de permanência das amostras nestas condições.

Após a terceira etapa do procedimento o sistema foi resfriado naturalmente até atingir temperatura ambiente. As fibras, em ponto de alvura, foram lavadas via filtração simples com água deionizada, com auxílio de papel filtro previamente pesado, até que todo o resíduo da solução contendo ácido acético e clorito de sódio fosse eliminado das amostras.

As fibras foram secas em estufa a uma temperatura de 105°C por 3 horas e em seguida foram alocadas em um dessecador até que atingissem temperatura ambiente. Após este período e papel filtro contendo a holocelulose foi pesado e o cálculo foi determinado através da equação 6.

$$\%holocelulose = \left(\frac{m_1}{m_2}\right) \times 100 \quad (6)$$

Onde: %holocelulose = Percentual de holocelulose presente nas fibras, m1 = Massa de holocelulose, m2 = massa inicial das fibras secas.

3.3.5 – Teor de α -celulose

As amostras utilizadas para a determinação do teor de α -celulose são as coletadas após o procedimento para a determinação do teor de holocelulose descrito no item 3.2.4 e a norma aplicada foi a TAPPI T222^{om-88}.

Inicialmente foram produzidas duas soluções aquosas, uma de hidróxido de sódio (NaOH) com concentração de 17,5% (m/m) e outra de ácido acético com concentração de 20,0% (m/m).

Uma quantidade de, aproximadamente, 1,0 g foi pesada e adicionada a um béquer de 50,0 mL e 10,0 mL da solução alcalina foi adicionado à amostra e o sistema foi mantido em repouso por 2 minutos. Após este período a amostra em meio a solução de NaOH foi macerada por, aproximadamente, 8 minutos.

Em seguida 10,0 mL foram adicionados novamente à amostra e o sistema foi mantido em repouso por 20 minutos.

Um volume de 40,0 mL de água deionizada foi adicionado ao sistema após o repouso e o material foi destinado à filtração a vácuo. A amostra foi lavada inicialmente com 200,0 mL de água deionizada, seguido de 20,0 mL da solução ácida e finalizada com 200,0 mL de água deionizada novamente.

O papel filtro, previamente pesado, contendo as amostras foi colocado em estufa a 105°C por 12 horas e após este período foi levado ao dessecador até que atingisse a temperatura ambiente.

A amostra foi pesada e o teor de α -celulose foi determinado pela equação 7.

$$\%\alpha - celulose = \left(\frac{m_1}{m_2}\right) \times 100 \quad (7)$$

Onde: % α -celulose = percentual de α -celulose, m1 = massa inicial (g) de holocelulose item 3.2.4, m2 = massa das fibras secas utilizadas no item 3.2.4.

3.2.6 – Teor de Hemicelulose

Conforme aplicado por Reigota, 2013 o teor de hemicelulose foi determinado através dos dados obtidos para o teor de holocelulose no item 3.2.4 e α -celulose no item 3.2.5.

Através da equação 8 determinou-se o teor de hemicelulose presente nas fibras.

$$\%holocelulose = \% \alpha \text{ celulose} + \%hemicelulose$$

Sendo assim,

$$\%hemicelulose = \%holocelulose - \% \alpha \text{ celulose} \quad (8)$$

Onde: $\%hemicelulose$ = percentual de hemicelulose, $\% \alpha \text{ celulose}$ = percentual de α celulose item 3.2.5, $\%holocelulose$ = percentual de holocelulose item 3.2.4.

3.3 – OBTENÇÃO DA NANOCELULOSE

3.3.1 – Tratamento Alcalino

A preparação das fibras teve início com o tratamento alcalino. Foram utilizadas duas soluções de hidróxido de sódio (NaOH) com concentrações 4,0% (m/m) e 2,0% (m/m) respectivamente.

Uma quantidade de aproximadamente 5,0 g de fibras foi colocada em um Béquer de 1000,0 mL e um volume de, aproximadamente, 300,0 mL da solução alcalina de concentração 4,0% (m/m) foi adicionado e o sistema foi submetido à agitação com temperatura de 80°C por 2 horas.

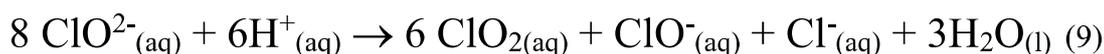
Após este período as fibras foram filtradas e a estas foram adicionados 300,0 mL da solução alcalina de concentração 2,0% (m/m) e o sistema foi, novamente, submetido à agitação. Esse procedimento com a solução alcaline de concentração 2,0% (m/m) foi repetido, totalizando 6 horas de preparação das fibras em meio alcalino.

3.3.2 – Branqueamento das Fibras

As fibras foram submetidas ao processo de branqueamento utilizando uma solução de clorito de sódio em um meio tamponado (solução tampão acetato/ácido acético) com a finalidade de remover a lignina, extrativos e demais componentes presentes na estrutura das fibras brutas (REIGOTA, 2013).

Na solução tampão foram utilizados 75,0 mL de ácido acético, 27,0 g de hidróxido de sódio e 1 litro de água deionizada. A solução de clorito de sódio (NaClO_2) foi preparada com concentração de 1,7% (m/m).

No processo de branqueamento podem-se observar, especificamente, dois tipos de reações para que ocorra a remoção destes materiais da estrutura das fibras. Primeiro ocorrem as reações de redução do clorito de sódio com o meio ácido conforme descrito na equação química (9) abaixo.



Em seguida as reações que ocorrem são exclusivamente oxidativas entre os grupos fenóis presentes na lignina e ClO_2 e ClO^- . (REIGOTA, 2013).

Foram adicionados 3,0 g das fibras tratadas a um balão volumétrico de 1000,0 mL. Em seguida 250,0 mL de solução tampão e 250,0 mL da solução foram colocadas neste balão.

O sistema foi submetido à agitação mecânica e refluxo, com auxílio de um condensador, por um período de 2 horas a uma temperatura de 80°C. Este procedimento foi repetido por mais duas vezes até que as fibras atingissem ponto de alvura.

3.3.3 – Hidrólise Ácida

No processo de hidrólise com as fibras de bagaço de malte foram utilizadas soluções de ácido sulfúrico em diferentes concentrações, 44% e 64% (m/m).

As concentrações de 44% e 64% (m/m) foram utilizadas como parâmetros de concentração mínima e máxima de acordo com outras fontes descritas na literatura como Reigota, 2013 no estudo com as fibras de taboa e Espino, 2014 com bagaço de agave tequilana..

Uma quantia de, aproximadamente, 1,0 g de amostras de fibras branqueadas foi adicionada a um béquer de 250,0 mL e em seguida 30,0 mL da solução ácida foram colocados junto às fibras.

No processo de hidrólise ácida foram utilizados os seguintes parâmetros, temperatura de 40°C, 50°C e 60°C com tempo fixo em uma hora de processo para se determinar a condição mais adequada.

Em seguida a solução obtida foi transferida para tubos Falcon e centrifugada (Centribio, Brasil – 80.2B) a 3000 rpm por 30 minutos. Após este período o sobrenadante nos tubos foi coletado e adicionado água deionizada para a repetição do processo por mais três vezes.

3.3.4 – Diálise

A suspensão coletada dos tubos de centrifugação foi colocada em uma membrana de diálise (Sigma-Aldrich) para que a solução atingisse pH neutro.

A membrana com a suspensão foi colocada em um béquer de 2000,0 mL e adicionada água deionizada. A água foi trocada inicialmente a cada 2 horas, e após o segundo dia a troca ocorreu uma vez ao dia.

A suspensão foi mantida em processo de diálise por um período de 7 dias e após esse período foi coletada e armazenada em geladeira. Foram adicionadas 3 gotas de clorofórmio para evitar a propagação de fungos nas amostras.

3.4 – ESPECTROCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FITR).

As amostras das fibras brutas e branqueadas foram submetidas à análise via FTIR (Nicolet IR 200 - Thermo Scientific, USA) utilizando pastilhas, produzidas manualmente, de brometo de potássio (KBr) na proporção 1:10.

Os parâmetros aplicados nas análises são: resolução de 4 cm⁻¹ e 64 scans previamente definidos pelo software Ominic (Thermo Scientific, USA).

Para o tratamento dos dados obtidos e produção dos gráficos foi utilizado o software OriginPro na versão de número 8.

3.5 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A morfologia das fibras brutas e branqueadas foi analisada através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um equipamento LEO 440 ZEISS/LEICA com aumentos de 250x e 500x.

As amostras foram previamente lavadas com água deionizada e secas em estufa por 12 horas a uma temperatura de 105°C. Em seguida foram recobertas com ouro e alocadas no porta amostras com o auxílio de um adesivo contendo carbono como material condutor.

3.6 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM EMISSÃO DE CAMPO (FESEM).

Análises por microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo foram realizados em um microscópio FEI Quanta FEG 250, operando com voltagem de aceleração de 10 kV com aumentos de 16.000x e 30.000x.

Para a análise da nanocelulose, suspensões aquosas das amostras foram gotejadas sobre mica e posteriormente metalizadas com carbono e ouro.

3.7 – MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM).

As amostras de nanocelulose foram submetidas à análise morfológica por AFM (Bruker, NanoScope 8) para a realização de medidas de diâmetro e comprimento dos NCCs e NFCs, uma vez que as imagens obtidas através da técnica de FESEM apresentaram-se na forma de aglomerados.

As amostras foram gotejadas na superfície de uma mica e deixadas em repouso por aproximadamente 3 horas para que secassem sem o auxílio de estufa, ou outra forma de remoção do solvente, para que não ocorresse a aglomeração da nanocelulose por utilização de aquecimento ou perda da amostra devido ao uso de bico de ar comprimido ou nitrogênio.

3.8 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DR-X).

Foram realizadas análises do índice de cristalinidade para as amostras da fibra bruta, branqueada e das amostras de nanocelulose após hidrólise em diferentes condições.

O difratômetro utilizado foi o Carl-Zeis-Jena-UDR6 nas condições de velocidade em 1,2°/min com intervalo de 0° a 60° (2 θ).

Para calcular o índice de cristalinidade (I_c) foi utilizado o método de Seagal (Seagal, 1959) descrito na equação 10.

$$I_c(\%) = ((I_{am} - I_{(002)}) / I_{am}) \times 100 \quad (10)$$

3.9 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada nas amostras com o objetivo de determinar as propriedades térmicas das fibras brutas e branqueadas e da nanocelulose obtida via hidrólise ácida.

As condições de análises foram de taxa de aquecimento de 20°C/min em atmosfera de nitrogênio com temperatura final de 750°C.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – BAGAÇO DE MALTE

4.1.1 - Caracterização das Fibras

4.1.2.1– Composição Química das Fibras

A caracterização da composição química das fibras do bagaço de malte foi realizada utilizando as fibras brutas para análise dos valores de hemicelulose, holocelulose, α -celulose, lignina solúvel e insolúvel, teor de cinzas, umidade conforme apresentado na Tabela 3.

TABELA 3: Composição química do bagaço de malte

CARACTERIZAÇÃO	BAGAÇO DE MALTE
HEMICELULOSE	22,4 \pm 0,99%
HOLOCELULOSE	48,9 \pm 2,28%
α -CELULOSE	26,6 \pm 1,29%
LIGNINA KLASON INSOLÚVEL	12,4 \pm 0,29%
LIGNINA KLASON SOLÚVEL	0,53 \pm 0,02%
EXTRATIVOS EM H ₂ O	17,2 \pm 1,34%
CINZAS	3,30 \pm 0,34%
UMIDADE	6,92 \pm 0,36%

As fibras foram lavadas em água corrente e em seguida com água deionizada e secas em estufa a 60° C durante 24 horas.

Em seguida as fibras foram destinadas para caracterização dos percentuais de holocelulose e α -celulose respectivamente.

Os valores obtidos na caracterização da composição química das fibras do bagaço de malte são referentes a 89,25% da massa das amostras analisadas, o que indica que parte do material não caracterizado podem ser extrativos em solventes orgânicos como ciclohexano e etanol, proteínas, amido entre outros.

Os percentuais de α -celulose, Holocelulose, Hemicelulose, Lignina Insolúvel do bagaço de malte apresentaram valores semelhantes aos obtidos por Etzael Espino, 2014 no estudo da Casca de Cevada, sendo, α -celulose ($31,8 \pm 0,1$), Holocelulose ($52,5 \pm 2,4$), Hemicelulose ($20,7 \pm 2,3$), Lignina Insolúvel ($14,9 \pm 0,3$). (ESPINO et al., 2014).

Na tabela 4 são apresentados os resultados de composição química das fibras do bagaço de malte a outros resíduos agroindustriais.

TABELA 4: Composição química de resíduos industriais.

Resíduo	α -celulose	Holocelulose	Hemicelulose	Lignina Insolúvel	Lignina Solúvel	Cinzas
Bagaço de malte	$26,6 \pm 1,29\%$	$48,9 \pm 2,28\%$	$22,4 \pm 0,99\%$	$12,4 \pm 0,29\%$	$0,53 \pm 0,02\%$	$3,3 \pm 0,34\%$
Casca de Cevada	$31,8 \pm 0,1\%$	$52,5 \pm 2,4\%$	$20,7 \pm 2,3\%$	$14,9 \pm 0,3\%$	-	$5,8 \pm 0,2\%$
Casca de Soja	$48,2 \pm 2,1\%$	$72,2 \pm 5,0\%$	$24,0 \pm 3,0\%$	$3,48 \pm 1,0\%$	$2,3 \pm 0,05\%$	$3,9 \pm 0,06\%$
Bagaço de Agave Tequilana	$45,5 \pm 0,1\%$	$64,5 \pm 0,2\%$	$19,0 \pm 3,8\%$	$18,7 \pm 0,1\%$	-	$6,8 \pm 0,2\%$

O material utilizado por Etzael Espino, 2014, é a casca da cevada em seu estado original, não destinado a germinação dos grãos para uso posteriores como no caso do bagaço de malte. Como não houve alteração significativa em relação aos resultados obtidos para as amostras de bagaço de malte, pode-se considerar o fato de que o processo de germinação não altera as propriedades da composição química das fibras.

Por se tratar de resíduos de diferentes espécies, gerados por indústrias situadas em regiões e climas distintos, a composição química das fibras pode variar em alguns aspectos devido à adaptação ao clima, solo e altitude de cada região. (RUBIRA et al., 2009; DUFRESNE, 2012).

Quando comparados aos resultados obtidos em estudos desenvolvidos com resíduos gerados no Brasil, por exemplo, a casca de soja utilizada por Flauzino Neto, 2012, na extração de NCCs as fibras de bagaço de malte apresentaram resultados inferiores para α -celulose e holocelulose, valores próximos para hemicelulose e superiores para lignina insolúvel.

No caso da holocelulose o resultado pode ser atribuído ao fato de que os valores de α -celulose somados aos de hemicelulose determinam o percentual de holocelulose presente na fibra. Uma vez que os valores para α -celulose são inferiores às fibras apresentadas na tabela, espera-se que os resultados referentes a rendimento de extração de NCCs sejam, também,

mais baixos do que os obtidos para casca de soja, desde que a extração seja realizada em condições semelhantes.

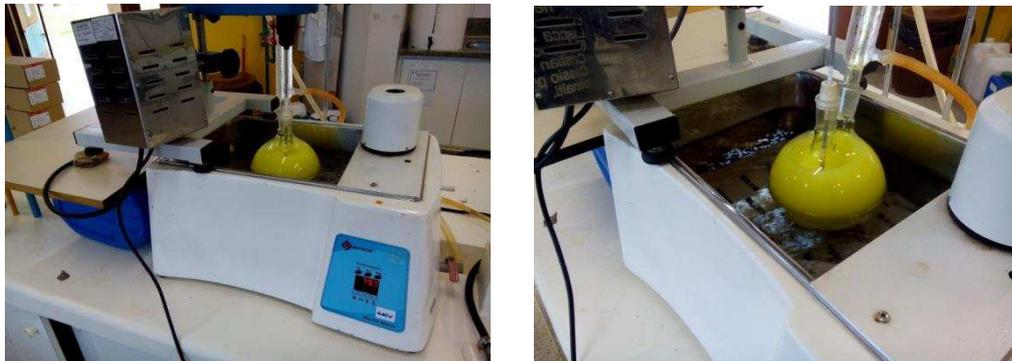
Isso é atribuído ao fato de que a fase cristalina das microfibrilas de celulose estão presentes na α -celulose. Considerando que os resultados obtidos para o bagaço de malte são, aproximadamente, 45% mais baixos que os referentes a casca de soja, pode-se considerar que a extração seja mais efetiva nas fibras com percentual maior de α -celulose.

4.2 – PROCESSO DE BRANQUEAMENTO

4.2.1 – Tratamento com Clorito de Sódio e Solução Tampão.

As fibras de bagaço de malte foram previamente tratadas com solução de clorito de sódio 1,7% (m/m) e solução tampão de ácido acético e hidróxido de sódio com o objetivo de extrair alguns componentes e impurezas das fibras brutas, tais como, extrativos solúveis em água, proteínas, sais e componentes inorgânicos como sais, parte da hemicelulose e lignina presente nas fibras brutas de bagaço de malte.

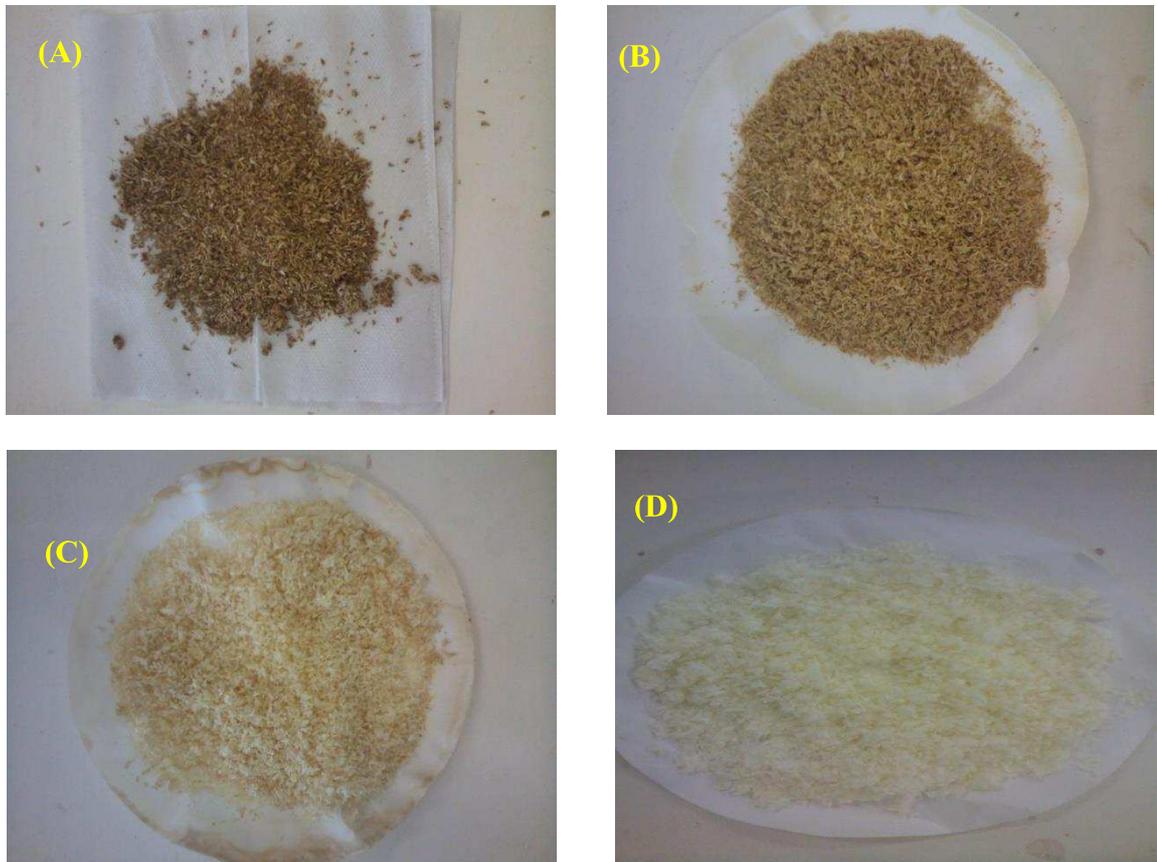
FIGURA 14 - Branqueamento das fibras de bagaço de malte.



Para a realização do processo de branqueamento foram adaptados um balão de duas vias com uma haste metálica de hélice de teflon dentro de um aquecedor de água – Banho Maria – com agitação constante e termômetro para controle da temperatura, e um agitador mecânico com agitação constante de 800 rpm.

Esse mesmo procedimento se repetiu nas duas etapas de branqueamento das fibras até que atingissem coloração branca intensa como demonstrado nas figuras 15(A), 15(B), 15(C) e 15(D).

FIGURA 15: Imagens das fibras de bagaço de malte: (A) Fibras brutas, (B) Fibras após 1ª etapa de branqueamento, (C) Fibras após 2ª etapa de branqueamento, (D) Fibras branqueadas.



A figura 15 apresenta as fibras de bagaço de malte brutas até o final do processo de branqueamento onde se pode observar fibras sem a tonalidade marrom o que indica que ocorreu a remoção de parte dos componentes presentes na fibra bruta.

Nesta etapa as fibras são compostas basicamente de α -celulose, hemicelulose e, possivelmente, uma parte residual de lignina. Na α -celulose pode-se encontrar a maior concentração das regiões cristalinas das microfibrilas de celulose (DUFRESNE, 2012), por isso a utilização do processo de branqueamento antes de realizar a hidrólise ácida nas fibras.

As regiões cristalinas das microfibrilas de celulose são mais resistentes ao ataque da hidrólise ácida em comparação as regiões amorfas que são mais sujeitas ao ataque ácido durante este processo. (FLAUZINO NETO, 2012; REIGOTA, 2013).

Na figura 15(A) observam-se as fibras brutas de bagaço de malte sem nenhum tratamento ou preparação. Em 15(B) pode-se observar uma leve redução na coloração marrom intensa das fibras, o que indica a remoção de parte dos componentes como extrativos e lignina. Este é o resultado após a primeira etapa de branqueamento, onde a perda de massa em relação a inicial das fibras brutas foi de 18,5%.

Na imagem 15(C) as fibras apresentadas mostram uma perda maior da coloração em relação a 15(B) e percentual de remoção da massa inicial das fibras brutas 15(A) é de 35,8%, o que indica que houve, novamente, remoção de parte dos componentes da fibra original.

Em 15(D) as fibras estão, praticamente, com uma coloração branca intensa sem pontos perceptíveis da coloração marrom das fibras brutas. Comparando com as fibras brutas da imagem 15(A) a perda de massa foi de 68,1%.

O objetivo do branqueamento das fibras é a remoção dos componentes como extrativos, lignina e hemicelulose. Com base nos dados obtidos na composição química das fibras de bagaço de malte, aproximadamente, 79% da massa inicial das fibras brutas corresponde a soma dos percentuais de α -celulose, hemicelulose, ligninas e extrativos solúveis em água.

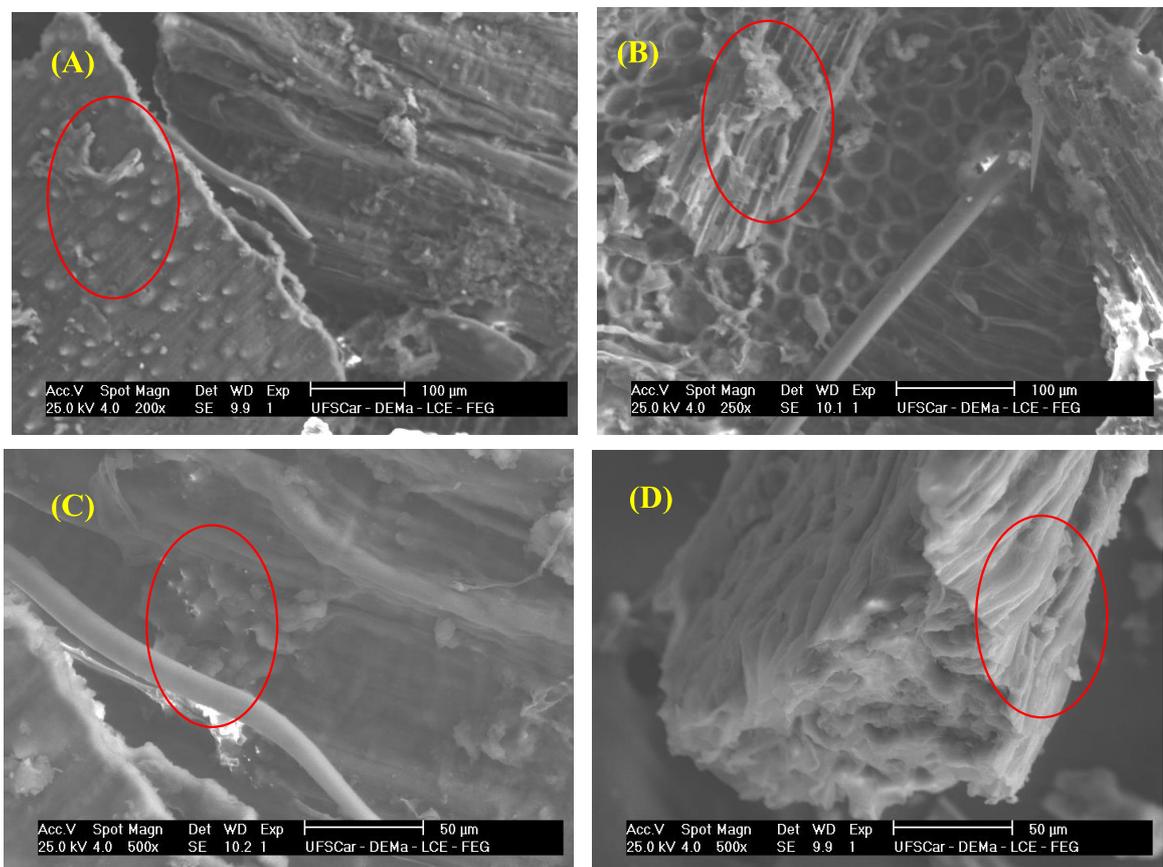
Após a segunda etapa de branqueamento as fibras restantes foram secas em estufa e pesadas, e o valor calculado de perda de massa foi de 68,1%. Esta perda pode ser atribuída a remoção destes componentes, em especial a lignina e extrativos que estão mais suscetíveis ao ataque da solução de clorito de sódio.

4.3 – ANÁLISE DA MORFOLOGIA

4.3.1 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia das fibras brutas e branqueadas foi analisada após a obtenção de imagens através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) antes e após o processo de branqueamento.

FIGURA 16: Imagens de MEV das fibras brutas de bagaço de malte.



Nas figuras 16(A), 16(B), 16(C) e 16(D) podem-se observar micrografias das fibras de bagaço de malte com ampliações de (A) 200x, (B) 250x, (C) e (D) 500x, com resolução de 100 μm para (A) e (B) e 50 μm para (C) e (D).

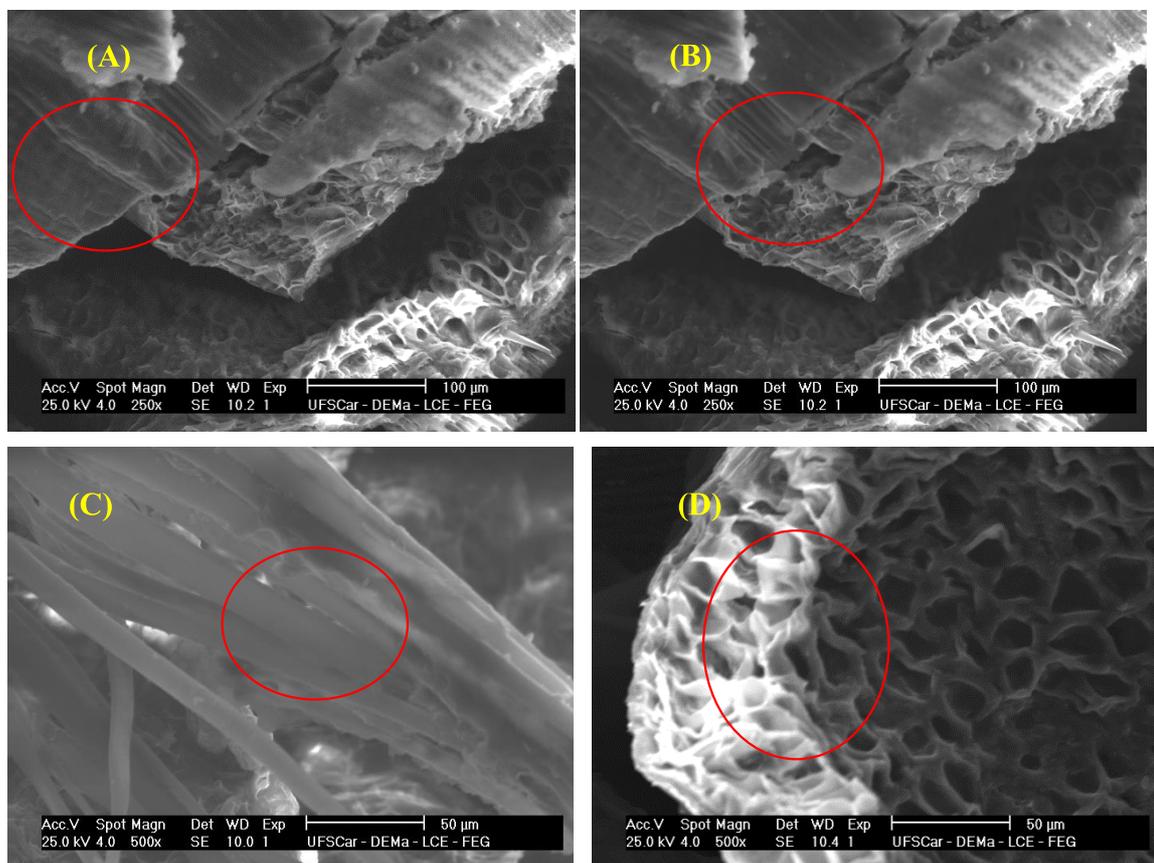
Pode-se observar que há a presença de impurezas ao longo das fibras, como extrativos, proteínas e demais componentes da fibra, como por exemplo, lignina, amido e hemicelulose. (FLAUZINO NETO, 2012; REIGOTA, 2012).

A visualização destes componentes através desta técnica de microscopia já era esperada, uma vez que a análise da composição química e perda de massa através do processo de branqueamento foram efetivas na determinação da presença destes componentes na estrutura das fibras brutas.

Pode-se observar a presença de fibras celulósicas isoladas nas micrografias (A), (B) e (C), além de superfícies aparentemente rugosas devido a presença destes componentes.

Após o processo de branqueamento as fibras foram analisadas, novamente, através da técnica de MEV e os resultados estão exibidos nas figuras 17(A), 17(B), 17(C) e 17(D).

FIGURA 17: Imagens de MEV das fibras branqueadas de bagaço de malte.



Nas imagens realizadas após o processo de branqueamento 17(A), 17(B), 17(C) e 17(D) com ampliações de 250x para (A) e (B) com resolução de 100 µm, e 500x para (C) e (D) com resolução de 50 µm, observa-se que as fibras apresentam superfície mais limpa e menos rugosa em relação às imagens das fibras brutas. Observa-se, também, a presença de poucos pontos onde estão presentes algumas impurezas, o que indica que a remoção dos extrativos, proteínas, parte da hemicelulose e lignina foi efetiva.

4.4 - ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).

As amostras das fibras brutas e branqueadas do bagaço de malte foram submetidas à análise via técnica de FTIR para identificar os componentes presentes através dos picos obtidos nos espectros e avaliar a efetividade do processo de branqueamento em relação à remoção da hemicelulose e dos componentes não celulósicos como, lignina, resinas, proteínas e extrativos.

Os espectros obtidos estão demonstrados na figura 18 e a tabela 5 apresenta as atribuições para cada modo vibracional em seu determinado número de onda.

FIGURA 18 - Espectros das fibras brutas e branqueadas de bagaço de malte.

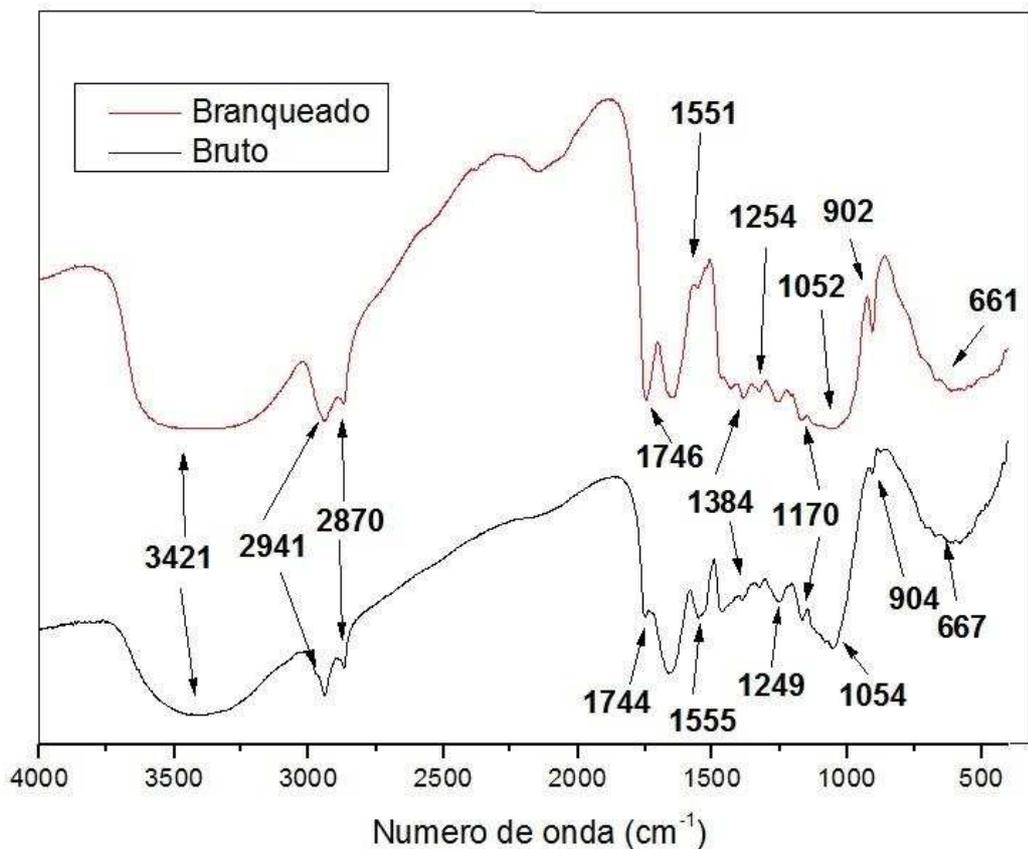


TABELA 5 - Modos vibracionais observados nos espectros e suas atribuições.

ATRIBUIÇÕES	MALTE BRUTO (cm ⁻¹)	MALTE BRANQUEADO (cm ⁻¹)
γ OH intra e intermolecular – celulose e hemicelulose	3421	3421
γ CH – celulose, triglicerídeos, ésteres, ácidos graxos, ácidos resinosos e esteróis	2941	2941
γ CH ₂ assimétrico – hemicelulose, triglicerídeos, ácidos graxos, ácidos resinosos e esteróis	2870	2870
Vibrações de valência de C=O de grupos acetil e grupos COOH. γ de C=O em cetonas não conjugadas carbonilas e outros grupos éster (frequentemente originada de carboidratos) aldeídos conjugados, ácidos carboxílicos e triglicerídeos.	1744	1746
Vibração do anel aromático presentes na lignina	1555	1551
δ CH – celulose e hemicelulose e lignina e δ OH fenólico – lignina	1384	1384
δ COH no plano – celulose, vibração C-H aromático – lignina.	1249	1254
γ COC de ligação β -glucosídica – celulose	1170	1170
γ assimétrico COC (cadeia de arabinose) – hemicelulose e γ assimétrico COC - celulose	1054	1052
γ COC de ligação β -glucosídica, γ CCO e γ CCH – celulose	904	902
γ COH fora do plano – celulose.	667	661

Para a fibra bruta no número de onda de 904 cm^{-1} nota-se um pico menos intenso em relação ao obtido na amostra branqueada em 902 cm^{-1} .

Neste número de onda o modo vibracional atribuído é característico ao estiramento dos grupos funcionais ésteres (C-O-C), presentes nas ligações β -glicosídicas realizadas entre duas moléculas de glicose na formação da celobiose.

Esse evento pode ser atribuído ao fato de que na amostra branqueada espera-se que a fibra apresente uma quantidade superior no percentual de celulose; se compararmos massas equivalentes; em relação às fibras brutas devido a remoção integral ou parcial dos componentes não celulósicos e da hemicelulose.

No número de onda 1054 cm^{-1} para o espectro das fibras brutas, observa-se a presença de um pico levemente superior ao encontrado em 1052 cm^{-1} para as fibras branqueadas. O modo vibracional atribuído a essa região é referente ao estiramento assimétrico das ligações (C-O-C) das cadeias de arabinose que compõe a estrutura da hemicelulose presente em maior quantidade nas fibras brutas.

Em 1170 cm^{-1} , onde o modo vibracional é atribuído aos grupos funcionais éteres das ligações β -glicosídicas; assim como na faixa de número de onda 902 cm^{-1} (fibras brutas) e 904 cm^{-1} (fibras branqueadas); para ambos espectros observa-se a presença de um pico bem definido e de intensidade aparentemente equivalente. Esses picos estão associados à celulose que compõe as duas amostras.

Os números de onda 1249 cm^{-1} e 1254 cm^{-1} para as fibras brutas e branqueadas, respectivamente, representam uma faixa característica da deformação da ligação (C-OH) da celulose e, também, vibrações em (C-H) dos anéis aromáticos da lignina. Nessa faixa de número de onda a maior intensidade observada para a amostra bruta é atribuída ao fato dela conter maior teor de lignina em relação à fibra branqueada. Neste caso o pico em 1249 cm^{-1} indica a presença de lignina e celulose, enquanto, em 1254 cm^{-1} se refere à celulose e, possivelmente, uma quantidade residual de lignina após o processo químico de branqueamento.

Uma das regiões dos espectros onde os modos vibracionais são qualitativos para avaliar a efetividade do processo de branqueamento está entre os números de onda 1551 cm^{-1} e 1746 cm^{-1} nos espectros obtidos para as amostras brutas e branqueadas das fibras de bagaço de malte.

Para 1551 cm^{-1} e 1555 cm^{-1} atribui-se aos modos vibracionais referentes às ligações (C=C) que estão presentes exclusivamente nos anéis aromáticos da lignina. Entre 1744 cm^{-1} e 1746 cm^{-1} os modos vibracionais são atribuídos às ligações presentes na lignina como, a dos

grupos carbonila (C=O) e, também, às ligações do grupo carboxila (COOH) que pertencem a alguns componentes da hemicelulose.

O espectro da amostra bruta em 1555 cm^{-1} apresenta um pico mais definido e intenso em relação ao da amostra branqueada em 1551 cm^{-1} . Entretanto, no número de onda 1744 cm^{-1} a amostra bruta apresentou um pico muito menos intenso ao obtido para a amostra branqueada em 1746 cm^{-1} . Este resultado é um indicativo que o tratamento das fibras com o processo de branqueamento foi efetivo na remoção da lignina das fibras brutas, pois, representa que há maior quantidade de hemicelulose na fibra devido a intensidade dos picos serem maiores em relação aos referentes à lignina.

Os picos obtidos no número de onda 2870 cm^{-1} , para os dois espectros, confirmam a evidência de que há hemicelulose residual após o branqueamento das fibras, pois, se referem ao modo vibracional do estiramento das ligações (C-H₂) dos grupos que constituem a hemicelulose.

Para a região entre 2941 cm^{-1} e 3421 cm^{-1} os dois espectros apresentaram picos com intensidade e definição semelhantes. A presença deles nessa região é atribuída aos modos vibracionais para os estiramentos das ligações (C-H) da celulose em 2941 cm^{-1} e dos grupos hidroxila (O-H) das ligações inter e intramoleculares das cadeias de celulose em 3241 cm^{-1} .

4.5 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A análise termogravimétrica foi realizada com a finalidade de determinar as propriedades térmicas das fibras em função da perda de massa com o aumento da temperatura.

Para aplicação das fibras em materiais poliméricos e compósitos é necessário que estas apresentem resistência térmica para condições de temperatura em torno de 200°C que é a temperatura de processamento da maioria dos materiais termoplásticos comerciais.

A perda de massa das fibras está descrita nas figuras abaixo através de eventos denominados (I), (II), (III) e (IV).

Estes eventos se referem às faixas de temperatura em que as fibras apresentam perda de massa em função da degradação dos componentes presentes na estrutura das fibras e o percentual de massa degradada é apresentado na tabela 6.

Para se determinar os percentuais de perda de massa são apresentadas as curvas TG na figura 19 para as fibras brutas e branqueadas e de DTG na figura 20. Nas curvas de TG

pode-se observar a temperatura inicial (T_i) e a temperatura final (T_f) de perda de massa das fibras para cada evento.

Através da DTG pode-se determinar a temperatura de pico (T_p), que corresponde à faixa de temperatura onde ocorreu a maior perda de massa entre as temperaturas (T_i) e (T_f).

A tabela 6 descreve as temperaturas (T_i), (T_f) e (T_p) e percentual de perda de massa nos eventos (I), (II), (III) e (IV).

FIGURA 19 - Curvas TG para as fibras brutas e branqueadas de bagaço de malte.

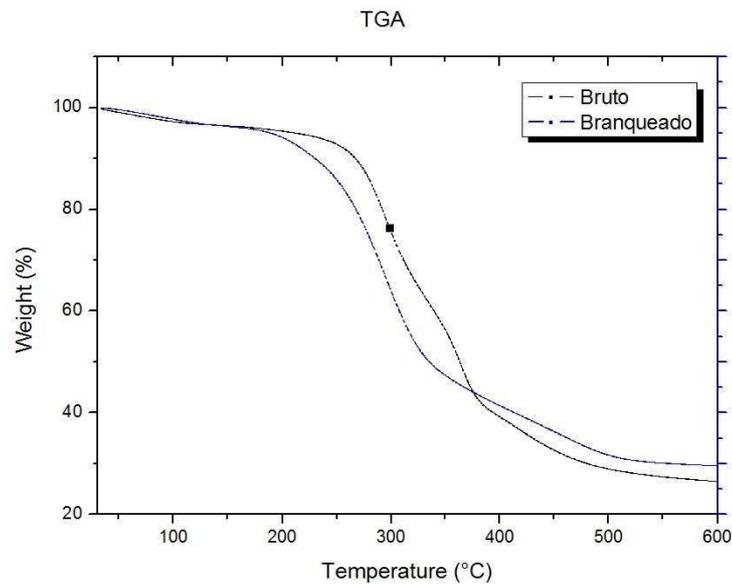


FIGURA 20 – Curvas DTG das fibras brutas e branqueadas de bagaço de malte.

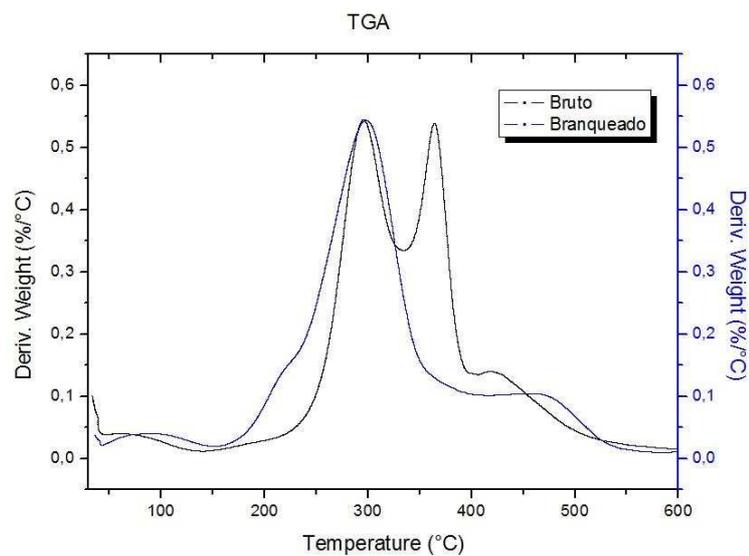


TABELA 6 - Temperaturas (T_i), (T_f) e (T_p) e percentual de perda de massa para as fibras brutas nos eventos (I), (II), (III) e (IV).

Evento	Condição das Fibras	T_i (°C)	T_p (°C)	T_f (°C)	Perda de massa (%)
(I)	Bruta	35,4	61,5	102,0	5,4
(I)	Branqueada	40,9	96,0	181,4	4,5
(II)	Bruta	281,0	295,0	314,0	16,8
(II)	Branqueada	249,8	213,7	313,5	28,1
(III)	Bruta	340,0	364,0	365,0	10,7
(IV)	Bruta	399,0	470,0	485,0	9,5
(III)	Branqueada	358,3	470,9	507,2	15,2

Pode-se observar que no evento (I), que ocorre entre as temperaturas de 35,4°C e 40,9°C para (T_i), 102°C e 181,4°C para (T_f) com (T_p) de 61,5°C e 96,0° para as amostras bruta e branqueada, respectivamente, apresentaram perdas de massa em torno de 5,4% de sua massa inicial para as fibras brutas, enquanto as branqueadas tiveram uma redução de 4,5%. Este primeiro evento observado é característico a perda de água absorvida pelas amostras.

No evento (II), que ocorreu entre as temperaturas (T_i) de 249,8°C para as fibras branqueadas e 281,0°C para as brutas observa-se que a perda de massa para as fibras branqueadas apresentou um maior alongamento na curva TG em relação à curva das fibras brutas.

Isso pode ser explicado considerando que as amostras brutas apresentam um percentual de lignina e hemicelulose superior às fibras branqueadas (lignina e hemicelulose residual). Nessa faixa de temperatura ocorre, primeiramente, a despolimerização e decomposição dos grupos presentes na hemicelulose e celulose, como a desidratação e

decomposição das unidades glicosídicas. Posteriormente a lignina é afetada devido a sua cadeia ser constituída basicamente por grupos aromáticos o que caracteriza uma resistência térmica superior se comparada a hemicelulose e celulose. (SIQUEIRA, 2009; DUFRESNE, 2012).

A curva TG para as amostras brutas apresentou mais um evento nessa faixa de temperatura. O evento (III) apresentou (T_i) de 340,0°C e (T_f) de 365,0°C, sendo (T_p) um valor muito próximo ao de (T_f) 364,0°C, o que pode ser atribuído ao fato de que a lignina teve o fim de sua degradação após o término do evento (II) que envolveu a degradação da hemicelulose e celulose presentes nas fibras brutas.

A perda de massa para a faixa de temperatura de 249°C a 365°C, que representam os eventos (II) e (III) para as fibras brutas, e (II) para as branqueadas, foi de aproximadamente, 40% menor para as fibras brutas em relação às branqueadas devido ao fato de que o processo de branqueamento pode comprometer a estabilidade térmica das fibras, uma vez que, as mesmas já sofreram processo de remoção de parte da lignina e hemicelulose, componentes inorgânicos e extrativos através de processos químicos considerados agressivos a parede das fibras.

O evento (IV) para as fibras brutas ocorreu na mesma faixa de temperatura que o evento (III) para as fibras branqueadas. Nessa faixa de temperatura, entre 358°C e 507°C, ocorre o fim da degradação da lignina, sobrando apenas a carga de material inorgânico (cinzas) que podem conter elementos que tem ponto de degradação próximos a 1000°C. (FLAUZINO NETO, 2012).

Como as fibras brutas contem estes componentes inorgânicos em sua composição, diferentemente das fibras branqueadas, elas apresentaram menor perda de massa em relação às branqueadas nesta faixa de temperatura.

Comparando as curvas TG das fibras pode-se concluir que as fibras brutas apresentaram maior estabilidade térmica em relação às branqueadas, apresentando maior perda de massa entre as temperaturas de 250°C a 400°C. O que ocorre numa faixa menor para as fibras branqueadas, entre 200°C e 350°C aproximadamente.

Sua aplicação em materiais poliméricos pode ser considerada ideal em materiais que não necessitem de temperatura de processamento superior a 200°C para que não ocorra degradação de parte dos componentes das fibras prejudicando e comprometendo as características desejadas no material processado. (SIQUEIRA, 2009; HABIBI, 2010; DUFRESNE, 2012).

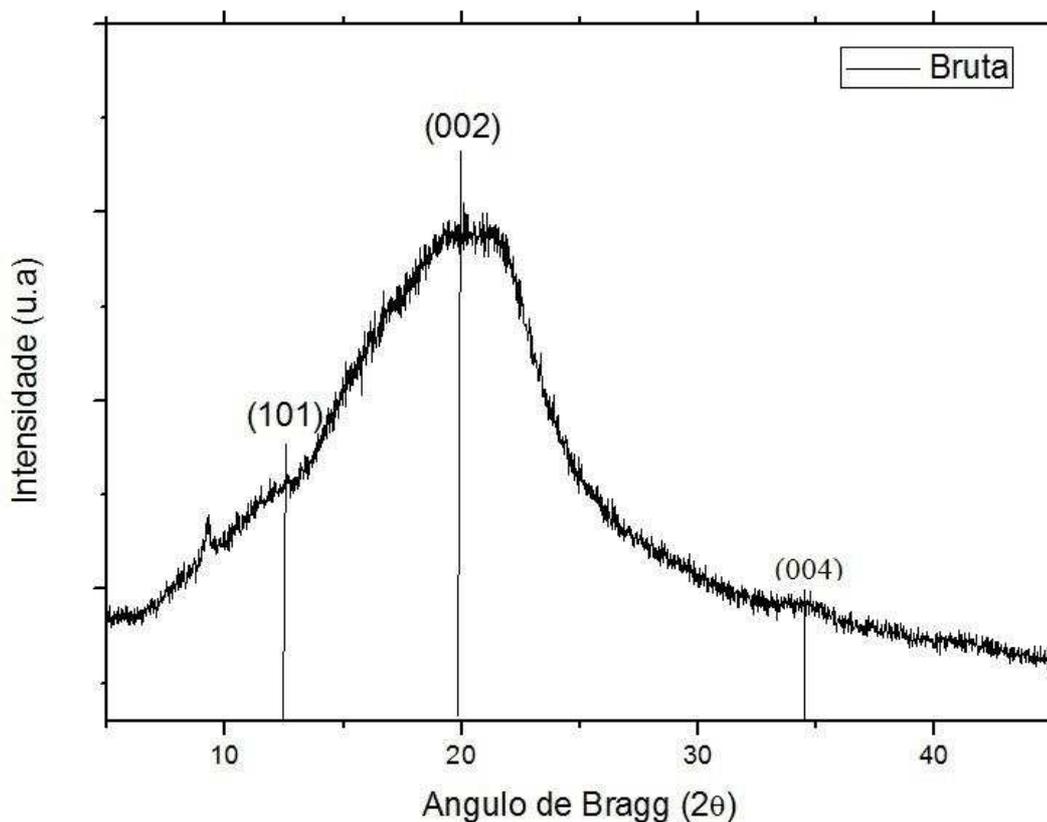
4.6 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DR-X)

As amostras das fibras brutas e branqueadas foram submetidas à análise de DR-X para que fosse determinado o índice de cristalinidade (I_c).

Através do I_c é possível determinar a proporção de regiões cristalinas e amorfas das cadeias de celulose nas amostras antes, e após, de serem submetidas a tratamentos químicos.

A figura 21 apresenta o difratograma obtido para a amostra das fibras brutas do bagaço de malte.

FIGURA 21 - Difratograma das fibras brutas de bagaço de malte.



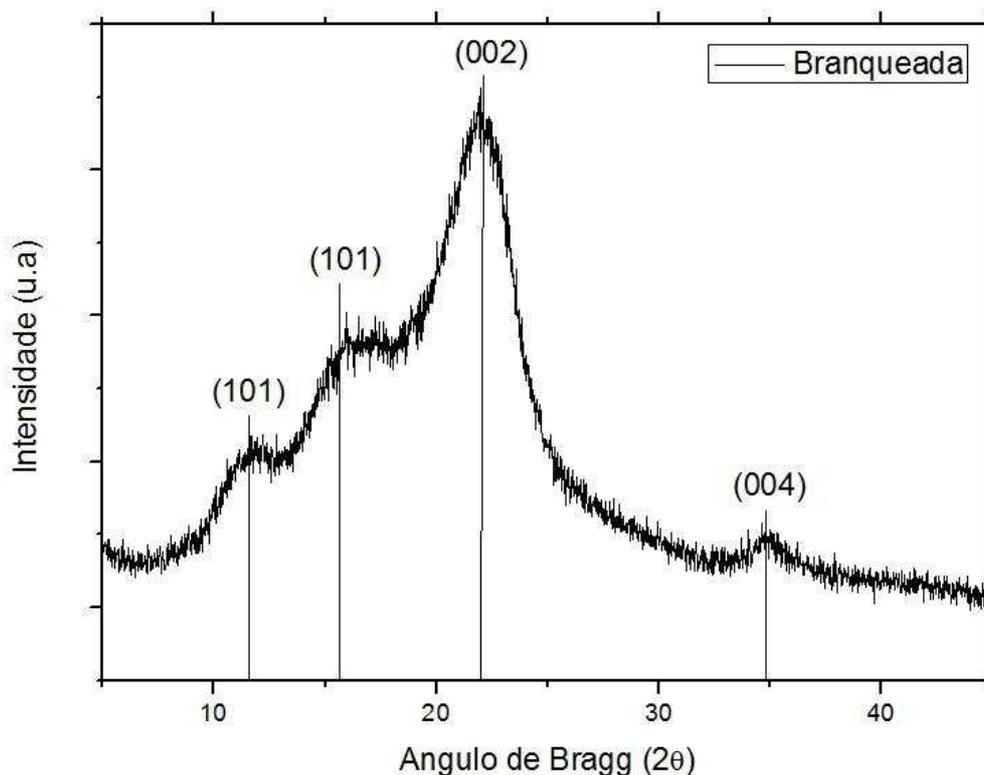
As fibras brutas apresentaram um perfil característico de um material com grande quantidade de regiões amorfas em sua estrutura, onde, é possível observar a presença de domínios cristalinos para celulose do tipo I e celulose do tipo II. Isso pode ser confirmado nos dados de composição química das fibras brutas de bagaço de malte, onde, α -celulose corresponde à, aproximadamente, 26% da massa das fibras.

Para $2\theta = 12^\circ$ pode-se observar o plano cristalográfico (101) característico da celulose do tipo II. Os demais planos em $2\theta = 20^\circ$ para (002) e em $2\theta = 34^\circ$ para (004) são planos referentes à celulose do tipo I.

Devido à presença destes planos distintos, a amostra de fibra bruta pode ser considerada um material onde há a ocorrência de mistura de polimorfos de celulose. (HENRIQUE, M.A. 2014).

A figura 22 apresenta os resultados de DR-X para as fibras branqueadas.

FIGURA 22 - Difratoograma para fibras branqueadas de bagaço de malte.



Após o processo químico de branqueamento pode-se observar que o difratograma obtido é característico aos materiais semicristalinos, onde, pode-se observar um halo amorfo bem definido e, também, um picos referentes à presença de regiões cristalinas no material. (HENRIQUE, M.A., 2014).

As fibras branqueadas também apresentaram mistura de polimorfos de celulose. Para $2\theta = 12^\circ$ (101) o pico observado se refere a celulose do tipo II; os demais em $2\theta = 15,5^\circ$ (101), $2\theta = 22,3^\circ$ (002) e $2\theta = 34,5^\circ$ (004) indicam a presença de celulose do tipo I.

A presença de picos típicos da celulose tipo II era esperada, uma vez que, o processo de branqueamento, apesar de efetivo, não remove totalmente os componentes como lignina e hemicelulose, que são mais abundantes na amostra bruta.

O cálculo do I_c pode determinar a efetividade do processo de branqueamento. Os resultados são apresentados na tabela 7.

TABELA 7 - Índice de cristalinidade para amostra bruta e branqueada.

Amostra	Índice de cristalinidade (%)
Bruta	18,77
Branqueada	40,83

Com a remoção parcial dos componentes amorfos das fibras, lignina e hemicelulose, pode-se observar na tabela 7 o aumento no I_c para a amostra branqueada em relação à bruta.

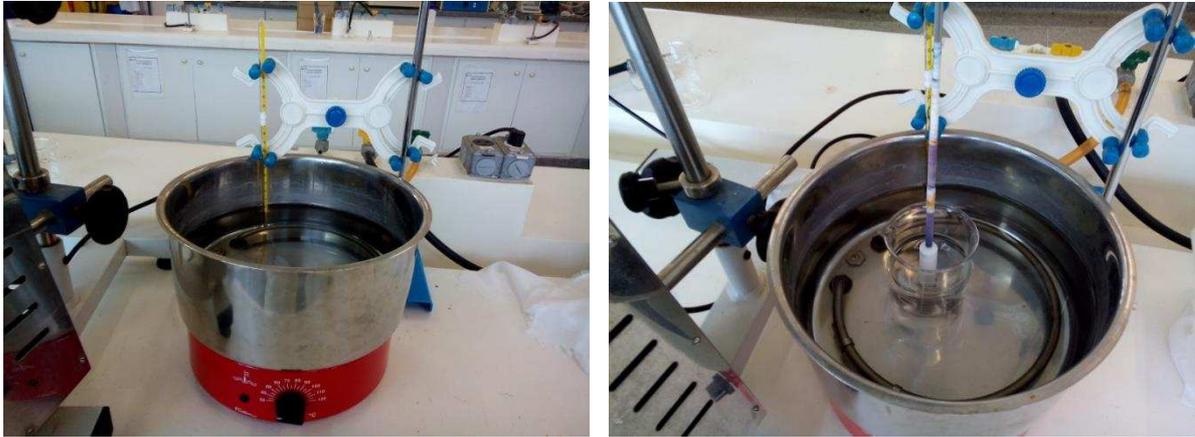
Relacionando os dados obtidos nos difratogramas com os obtidos para composição química das fibras brutas, o que se observa é que após o processo de branqueamento ocorreu a remoção de, aproximadamente, 68% de massa em relação à massa inicial das fibras brutas, onde, 35,3% - da massa inicial – eram representados pela soma dos percentuais de lignina total e hemicelulose.

O aumento da cristalinidade é devido à remoção dos componentes onde estão presentes as regiões amorfas nas fibras, como, lignina e hemicelulose. O resultado é um maior percentual de α -celulose nas fibras após o processo de branqueamento, o que, acarreta no aumento da cristalinidade em relação à amostra bruta.

4.7 – HIDRÓLISE ÁCIDA

Para a realização do processo de hidrólise ácida um sistema foi adaptado com o auxílio de um banho maria com chave reguladora de temperatura, um termômetro para melhor controle da temperatura, um agitador mecânico e haste metálica com hélice de teflon para que não ocorresse ataque ácido em sua estrutura metálica.

FIGURA 23 - Adaptação de equipamentos para hidrólise ácida.



As amostras foram hidrolisadas por um período de 1 hora variando a concentração de H_2SO_4 em 44% (m/m) e 64% (m/m) e a temperatura do processo entre 40°C, 50°C e 60°C. Na amostra 64/60 a coloração da solução de H_2SO_4 junto às fibras apresentou tonalidade escura que pode indicar a solubilização dos componentes como lignina, hemicelulose e celulose. O procedimento teve continuidade até o término do período determinado para a hidrólise. As demais amostras não apresentaram alteração na coloração durante o processo de hidrólise apenas alterações na turbidez, o que é característico de uma suspensão coloidal de nanocelulose conforme a figura 25 (B).

FIGURA 24 - Hidrólise Ácida e diferença na tonalidade da solução (A) 44/40 e (B)64/60.



Após o período de 1 hora o béquer contendo a solução e as fibras foi colocado em banho de gelo para que o processo de hidrólise fosse interrompido. Em seguida o material foi centrifugado e o sobrenadante contendo as fibras que não foram hidrolisadas foi descartado.

O processo de centrifugação foi repetido até que o material apresentasse tonalidade límpida e sem a presença de sobrenadantes.

FIGURA 25 - Amostra 64/60 (A) Após hidrólise, (B) Após centrifugação.

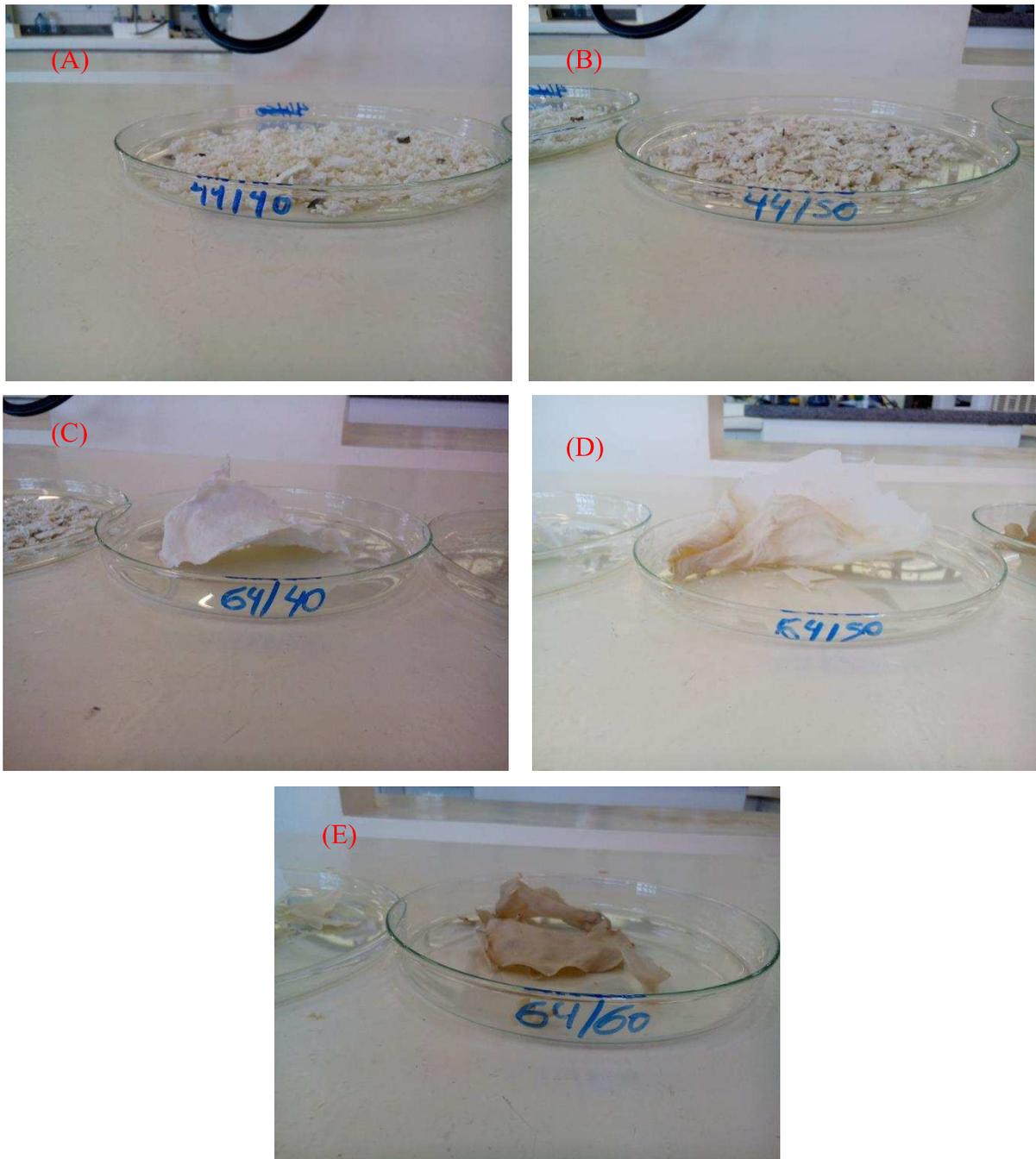


Após a realização da hidrólise e centrifugação de todas as amostras pode-se observar que houve uma variação na turbidez das suspensões contendo a nanocelulose. Isso pode ser um indicativo de diferença no rendimento de cada amostra, o que caracteriza que há diferença na efetividade para cada condição e parâmetros de hidrólise.

As amostras foram filtradas para remoção das fibras que não foram hidrolisadas e permaneceram em repouso para que pudesse ser observada a presença de partículas decantadas.

As fibras não hidrolisadas foram coletadas e lavadas com auxílio de um funil e papel filtro e secas em estufa. Após a secagem foram medidas as massas das fibras residuais e esses dados foram utilizados para comparação com os cálculos de rendimento na obtenção da nanocelulose.

FIGURA 26 - Fibras não hidrolisadas (A)44/40, (B)44/50, (C)64/40, (D)64/50 e (E)64/60.



As imagens apresentam as fibras após o processo de hidrólise. Pode-se observar a diferença no aspecto das fibras decorrente a cada condição de hidrólise. Em (A) 44/40 e (B) 44/50 observa-se uma quantidade de fibras superior em relação à (C) 64/40, (D) 64/50 e (E) 64/60. Isso indica que o processo de hidrólise foi mais efetivo para a solução contendo H_2SO_4 em concentração de 64%.

Os valores de massa residual para cada condição de hidrólise são apresentados na tabela 8.

TABELA 8 - Percentual de massa residual do processo de hidrólise.

Condição	Massa residual (%)
44/40	85,9
44/50	80,2
64/40	61,8
64/50	41,2
64/60	34,9

Através dos valores calculados para massa residual de cada condição de hidrólise é possível afirmar que a variação da temperatura e a concentração do ácido interferem no rendimento do material hidrolisado.

O percentual de material hidrolisado para 64/60 é superior à quatro vezes o observado para amostra 44/40, comparando as duas condições extremas de processo.

Para as amostras com as mesmas condições de temperatura pode-se afirmar que 64/50 teve, praticamente, o triplo da efetividade no processo de hidrólise se tratando de rendimento em relação à amostra 44/50, enquanto que 64/40 apresentou valores superiores a duas vezes aos obtidos para 44/40.

Em relação à variação de concentração do ácido as amostras que utilizaram 44% (m/m) de H_2SO_4 apresentaram uma diferença de 5,7% de fibras residuais em relação a massa inicial, onde 44/50 foi mais efetiva se comparada à 44/40.

Para as amostras com concentração 64% (m/m) 64/60 apresentou maior efetividade, sendo superior em 6,3% do que 64/50 e 26,9% se comparada a 64/40, que apresentou uma variação de 20,6% em relação à 64/50.

Com base nesses dados pode-se afirmar que, de acordo com a variação nos percentuais apresentados, percebe-se maior efetividade no processo de hidrólise quando altera-se os dois parâmetros variáveis, temperatura e concentração. Essa variação já era esperada em decorrência da diferença de concentração, porém, ao aumentar a temperatura do processo, para amostras de concentração 64% (m/m), nota-se uma variação de efetividade equivalente as calculadas quando comparadas amostras de diferentes concentrações, como por exemplo, a diferença de 26,9% nas amostras 64/60 e 64/40 em relação as amostras com concentrações distintas 64/40 e 44/40, esse valor foi de 24,1% de fibras residuais não hidrolisadas.

Após a filtração das amostras as suspensões foram colocadas num béquer e comparadas a intensidade de turbidez de cada uma.

FIGURA 27 - Suspensões de nanocelulose (A)44/40, (B)44/50, (C)64/40, (D)64/50 e (E)64/60



As amostras (A)44/40 e (B)44/50, praticamente, não apresentaram turbidez se comparadas às demais, entretanto em (C)64/40 a turbidez apresentou pouca intensidade em relação ao que se observou em (D)64/50 e (E)64/60.

A diferença na turbidez das amostras pode ser um indício de que houve maior rendimento nos processos de hidrólise nas condições de 64/50 e 64/60 como pode ser observado.

4.8 - DIÁLISE

As suspensões contendo as amostras de nanocelulose foram diálisadas para que o pH atingisse um valor próximo ao da água destilada utilizada nos procedimentos.

As membranas foram colocadas em recipientes separados e identificados durante um período de 7 dias, onde, a troca da água e medição do pH eram realizados diariamente.

FIGURA 28 - (A) Membrana de diálise com suspensão, (B) Processo de diálise.



Após as amostras atingirem pH em torno 6,4 as suspensões foram coleadas e a massa de uma quantidade de cada amostra foi medida e adicionada à um recipiente para que o rendimento fosse calculado através da diferença de massas iniciais e massas finais após o período em estufa.

Os resultados para o rendimento de cada amostra de nanocelulose estão descritos na tabela 9.

TABELA 9 - Rendimento para as diferentes condições de hidrólise.

Condição	Rendimento (%)
44/40	0,2
44/50	0,8
64/40	6,3
64/50	11,4
64/60	13,8

Observando os valores dos cálculos de rendimento para as amostras pode-se afirmar que a condição 64/60 foi mais efetiva na obtenção da nanocelulose, porém, a caracterização deste material, via técnicas descritas nos objetivos do desenvolvimento deste trabalho, deve concluir de fato qual foi a melhor condição de hidrólise de acordo com morfologia, resistência térmica e grau de cristalinidade do material obtido.

4.9 - ANÁLISE MORFOLÓGICA PARA NANONOCELULOSE

4.9.1 - AFM - (Microscopia de Força Atômica)

4.9.2 – FESEM (Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo)

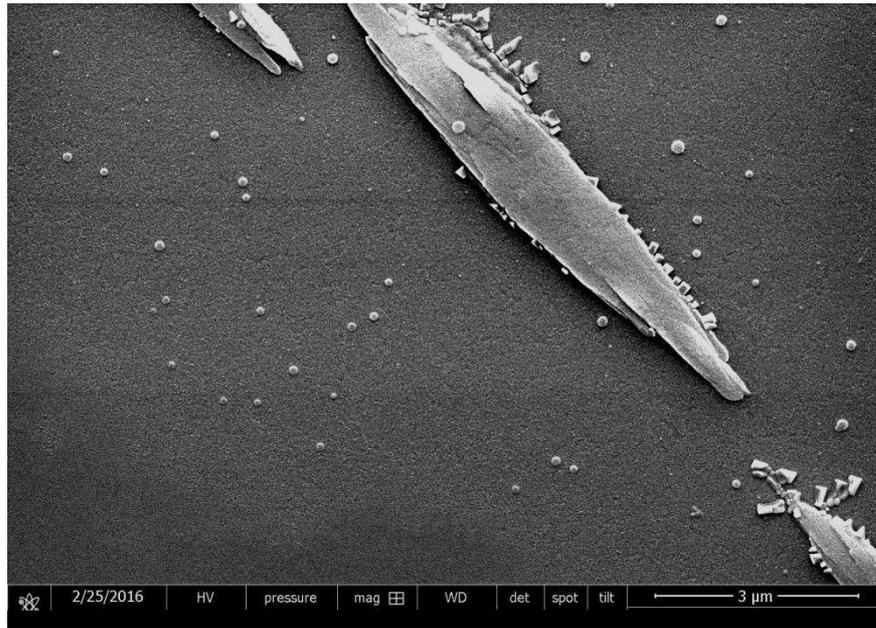
As amostras de nanocelulose foram analisadas por duas diferentes técnicas de microscopia, AFM e FESEM, com a finalidade de avaliar a morfologia do material obtido após processo de hidrólise ácida em diferentes condições de concentração do ácido e temperatura.

Essas micrografias foram utilizadas para coleta de dados de medidas dimensionais da nanocelulose, como diâmetro – NFCs e NCCs – e comprimento – NCCs. E com base nesses resultados foram calculados os valores de razão de aspecto para as amostras em que se obteve NCCs após a hidrólise.

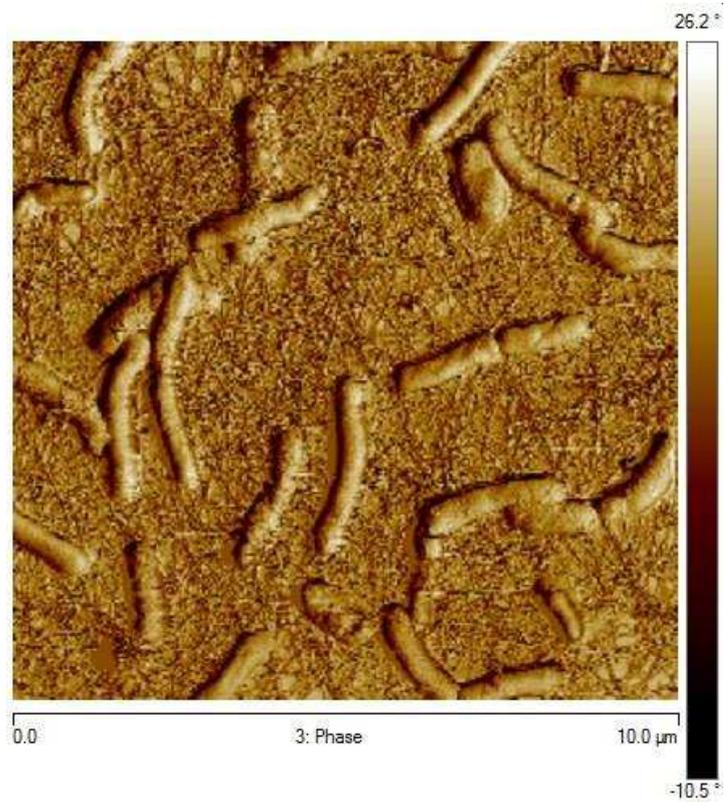
4.9.1.1 – Nanofibrilas de Celulose (NFCs)

4.9.3 – Condição de Hidrólise 44/40

A imagem obtida através de FESEM para a amostra 44/40 não apresentou nenhum ponto onde se possa observar com clareza a presença de nenhuma das fases da nanocelulose. O que pode ser observado na imagem é a presença de fibras residuais do processo de hidrólise, em escala micrométrica, e algumas partículas que, devido ao ataque ácido, sugere-se que sejam segmentos das fibras branqueadas e não resíduos da fibra bruta como resinas, ceras ou lignina residual.

FIGURA 29 - FESEM 44/40 (3 μ m – Ampliação 16.000 x).

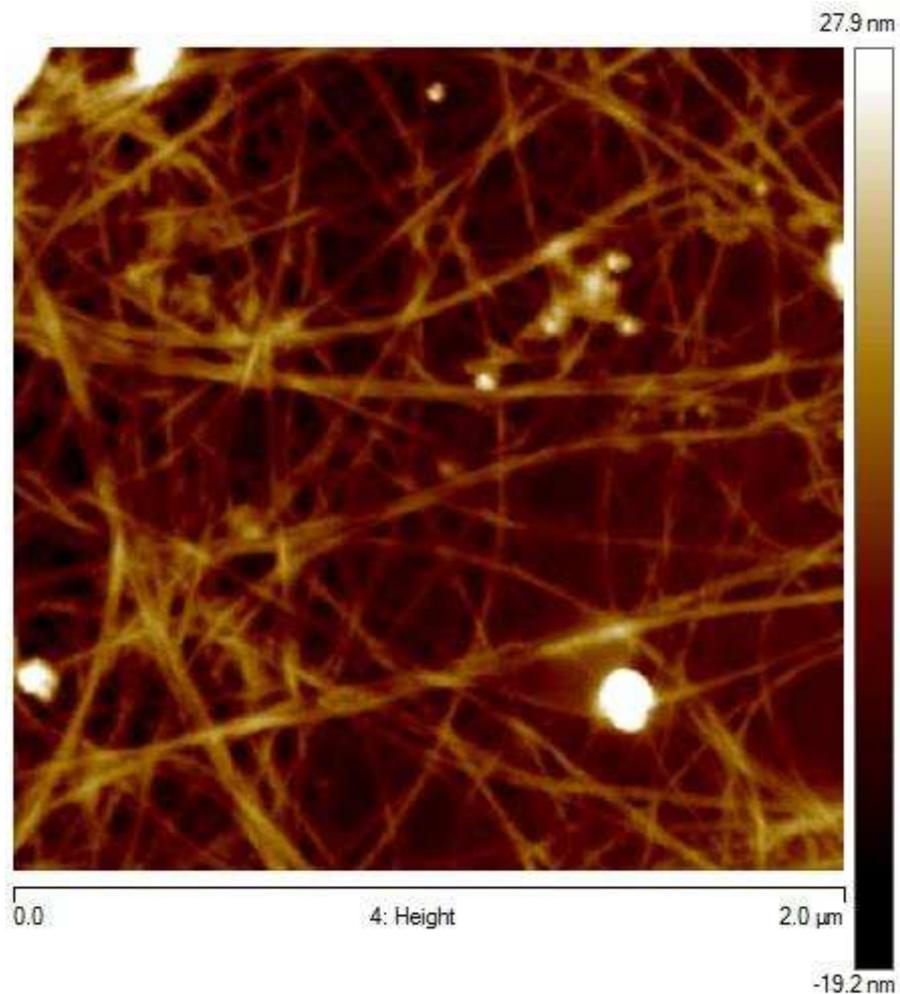
Para uma melhor avaliação da amostra 44/40 foi obtida, também, uma imagem através da técnica de AFM.

FIGURA 30 - AFM 44/40 (Amplitude - 10 μ m x 10 μ m).

A micrografia de AFM para amostra 44/40 apresentou melhores resultados em relação à FESEM 44/40. Numa escala, aproximadamente, 3 vezes maior que a de FESEM foi possível observar a presença da nanocelulose. O que indica que a técnica de AFM pode ser mais efetiva para a visualização de partículas em escala micrométrica para celulose.

A figura 31 apresenta AFM 44/40 com maior resolução para que fossem realizadas as medições das fases de nanocelulose obtidas.

FIGURA 31 - AFM 44/40 (Altura - 2 μ m x 2 μ m).



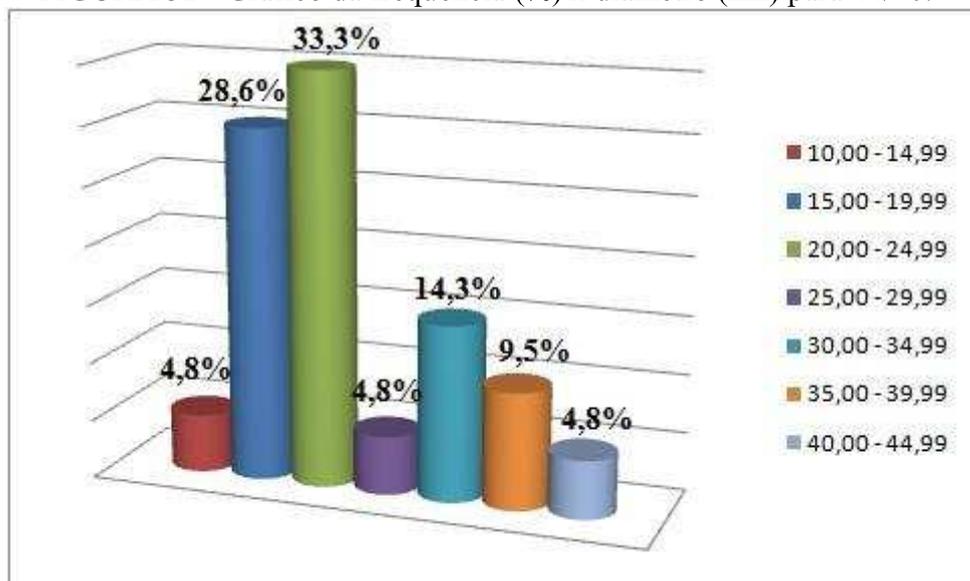
Com a micrografia de AFM, obtida com maior resolução, foi possível identificar a presença exclusiva de NFCs na amostra 44/40. As medições dos diâmetros foram realizadas e os dados são demonstrados na tabela 10.

TABELA 10 - Distribuição dos diâmetros das NFCs em 44/40.

Diâmetro (nm)	Frequência (%)
10,00 - 14,99	4,8
15,00 - 19,99	28,6
20,00 - 24,99	33,3
25,00 - 29,99	4,8
30,00 - 34,99	14,3
35,00 - 39,99	9,5
40,00 - 44,99	4,8

Para melhor visualização da distribuição dos diâmetros observados em 44/40 a figura 32 mostra o gráfico, onde, a frequência está expressa em colunas em relação a cada faixa de diâmetro das NFCs.

FIGURA 32 - Gráfico da frequência (%) x diâmetro (nm) para 44/40.

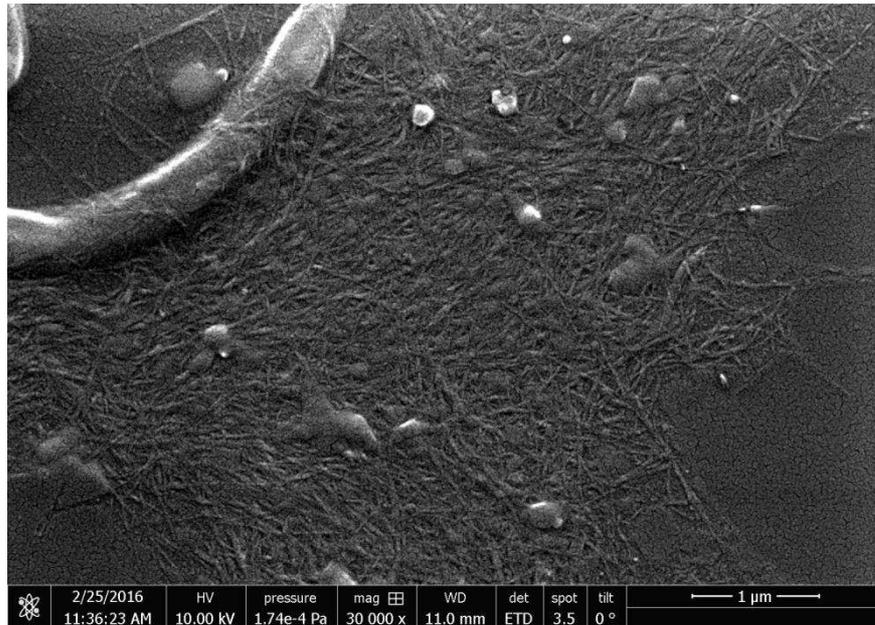


A média calculada para os diâmetros apresentados na tabela 10 e na figura 32 foi de $25,44 \pm 14,6$ nm. O comprimento não pode ser medido devido ao fato de que não se observa um ponto onde seja possível identificar o início e o fim de uma NFC. Sendo assim, a amostra 44/40 não apresenta valor para razão de aspecto.

4.9.4 – Condição de Hidrólise 44/50

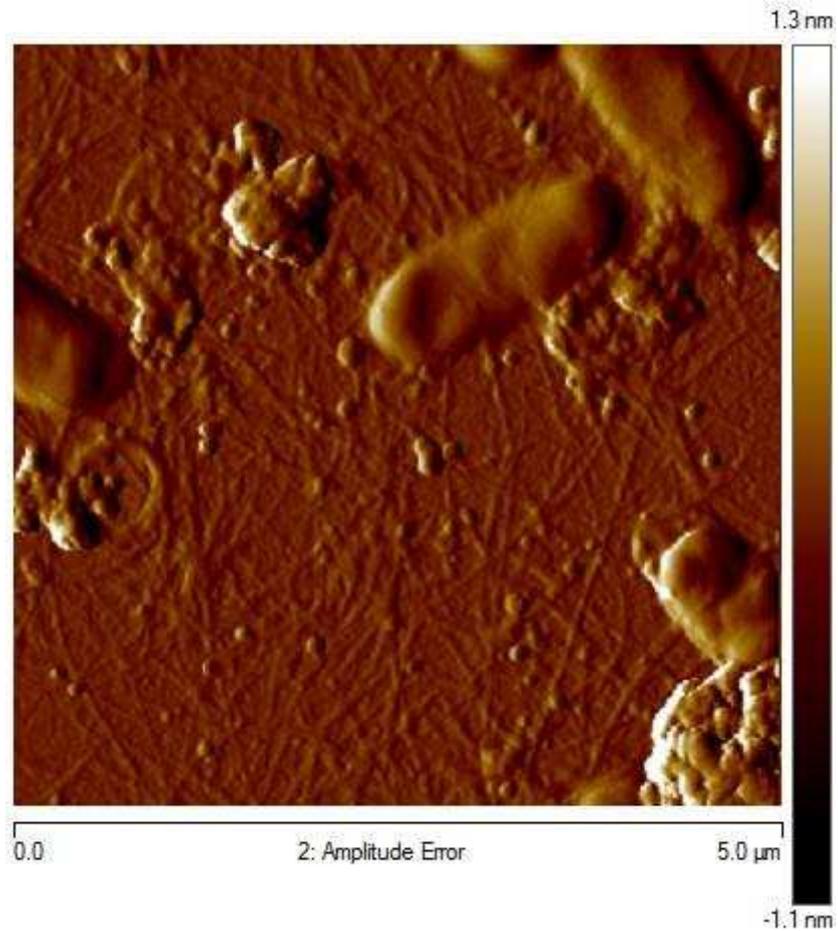
Para amostra 44/50 os resultados obtidos nas micrografias de FESEM e AFM são apresentados nas figuras 33 e 34.

FIGURA 33 - FESEM 44/50 (1 μ m – ampliação 30.000x)



A micrografia FESEM 44/50 com resolução de 1 μ m mostra nanocelulose com aspecto de NFCs aglomeradas e ao redor de fibras residuais que não foram hidrolisadas totalmente, porém, não há visualização adequada para definir se a nanocelulose obtida via hidrólise ácida se refere às NFCs ou NCCs.

A aglomeração das fibras pode ocorrer naturalmente devido às interações entre as cadeias de celulose e, também, em consequência do procedimento de preparação das amostras, onde, pode-se utilizar estufa para a secagem das amostras antes da realização da captura da imagem.

FIGURA 34 - AFM 44/50 (Amplitude – 5,0 μ x 5,0 μ)

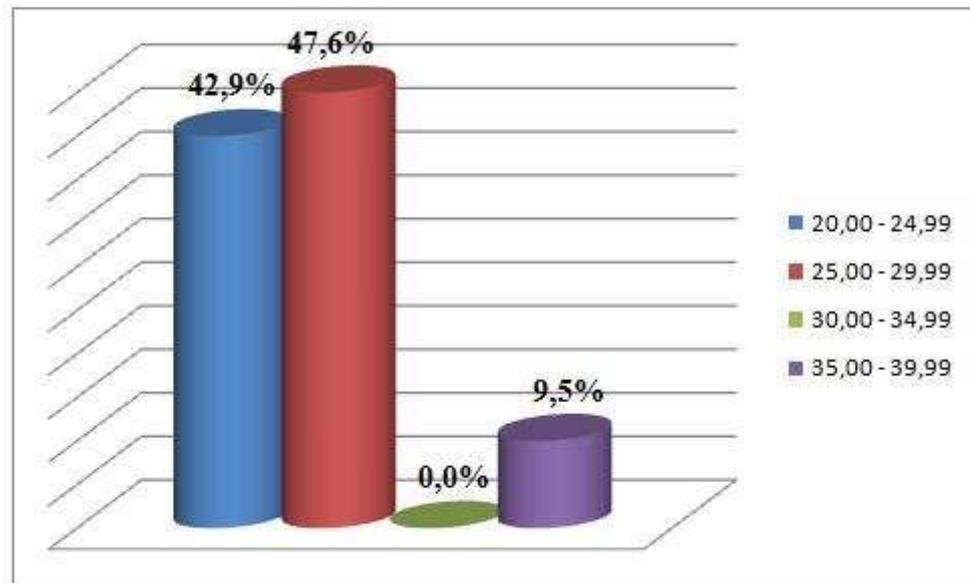
A micrografia AFM 44/50 apresentou melhores condições para visualizaçãoda nanocelulose e determinação dos diâmetros das NFCs.

Os dados são apresentados na tabela 11 e na figura 34.

TABELA 11 - Distribuição dos diâmetros das NFCs em 44/50.

Diâmetro (nm)	Frequência (%)
20,00 - 24,99	42,9
25,00 - 29,99	47,6
30,00 - 34,99	*
35,00 - 39,99	9,5

FIGURA 35 - Gráfico da frequência (%) x diâmetro (nm) para 44/50.



O valor médio calculado para os diâmetros das NFCs 44/50 foi de $26,44 \pm 11,1$ nm. O que corresponde a um valor muito próximo ao obtido nas NFCs 44/40, porém, em 44/40 observou-se maior concentração de NFCs com diâmetro entre 20,00 nm e 24,99 nm. No caso da amostra 44/50 os valores são muito próximos para duas faixas de diâmetro, 20,00 – 24,99 nm e 25,00 – 29,99 nm.

Em 44/50 não foi observado nenhuma NFC com diâmetro inferior a 20,00 nm e um percentual de, aproximadamente, 10% de NFCs apresentaram dimensões acima de 35,00 nm de diâmetro. Este fato pode indicar que esta condição de extração apresentou resultados mais uniformes de NFCs com menos variações de diâmetros.

4.9.2.1 – Nanocristais de Celulose (NCCs)

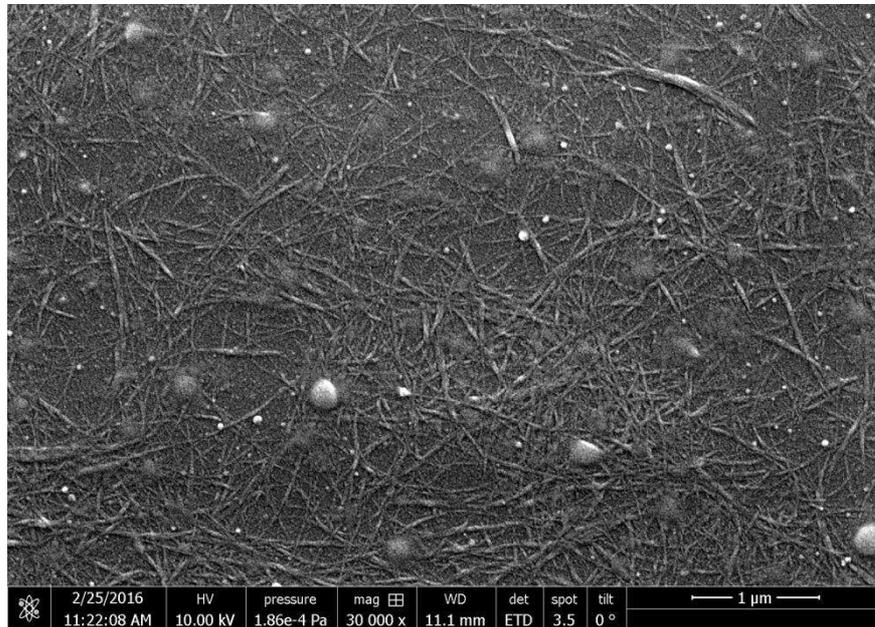
Para as amostras onde se utilizou H_2SO_4 em concentração 64% (m/m) a fase obtida da nanocelulose foi NCCs.

Nos NCCs, diferentemente das NFCs, não se espera encontrar regiões amorfas, uma vez que, o ataque do ácido deve hidrolisar estas regiões. Apresentam valores de razão de aspecto devido ao fato de ser possível a visualização de cristais isolados onde pode-se medir, além do diâmetro, o seu comprimento.

As amostras 64/40, 64/50 e 64/60 foram analisadas através das duas técnicas de microscopia, assim como as amostras 44/40 e 44/50.

4.9.5 - Condição de Hidrólise 64/40

FIGURA 36 - FESEM 64/40 (1 μm – Ampliação 30.000x)



Os NCCs observados em FESEM 64/40 aparecem de modo aglomerado, porém, em alguns pontos pode-se observar NCCs isolados, o que possibilita a medição das dimensões da nanocelulose. O fato é que a realização destas medições em micrografias obtidas através de técnicas diferentes podem gerar dados que não sejam condizentes para uma comparação devido à diferença de preparação das amostras e tecnologia utilizada por cada equipamento conforme descreve Flausino Neto, 2013, para amostras de casca de soja.

Como não foi possível realizar medições nas micrografias de FESEM para 44/40 e 44/50 as medidas de comprimento e diâmetro foram realizadas apenas nas imagens obtidas via AFM para todas as amostras.

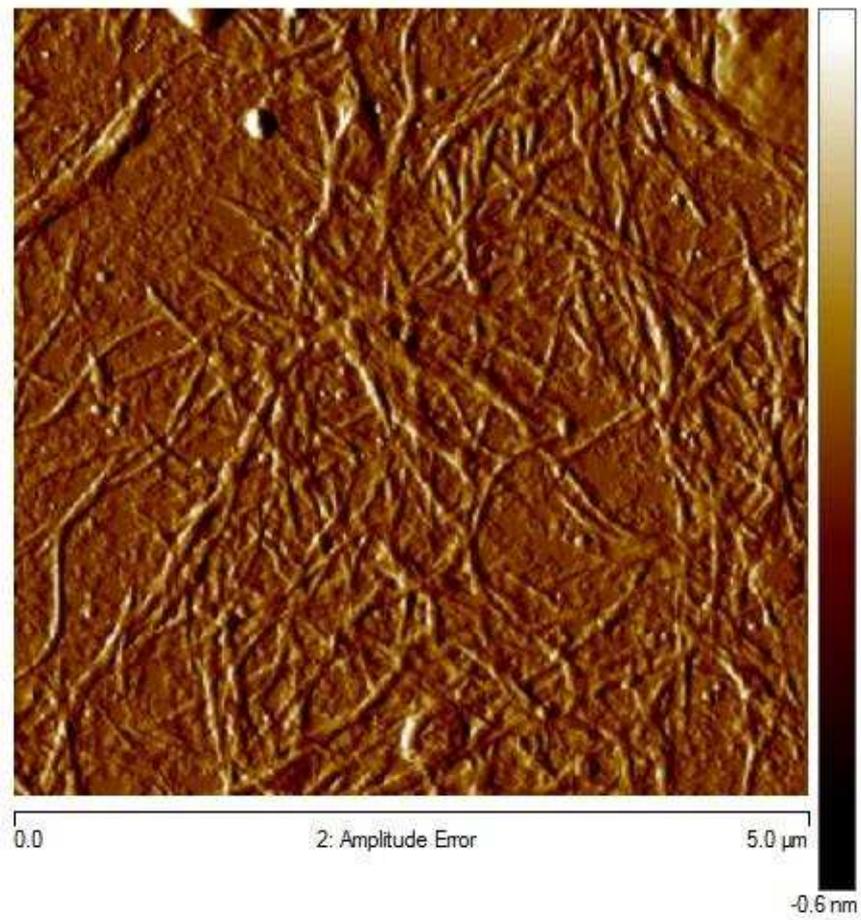
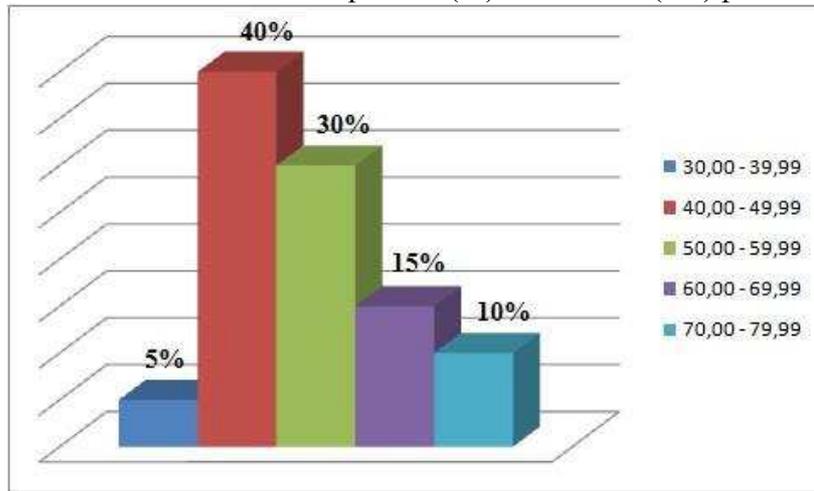
FIGURA 37 - AFM 64/40 (Amplitude - 5 μ m x 5 μ m)

TABELA 12 - Distribuição dos diâmetros dos NCCs em 64/40

Diâmetro (nm)	Frequência (%)
30,00 - 39,99	5,0
40,00 - 49,99	40,0
50,00 - 59,99	30,0
60,00 - 69,99	15,0
70,00 - 79,99	10,0

FIGURA 38 - Gráfico da frequência (%) x diâmetro (nm) para 64/40

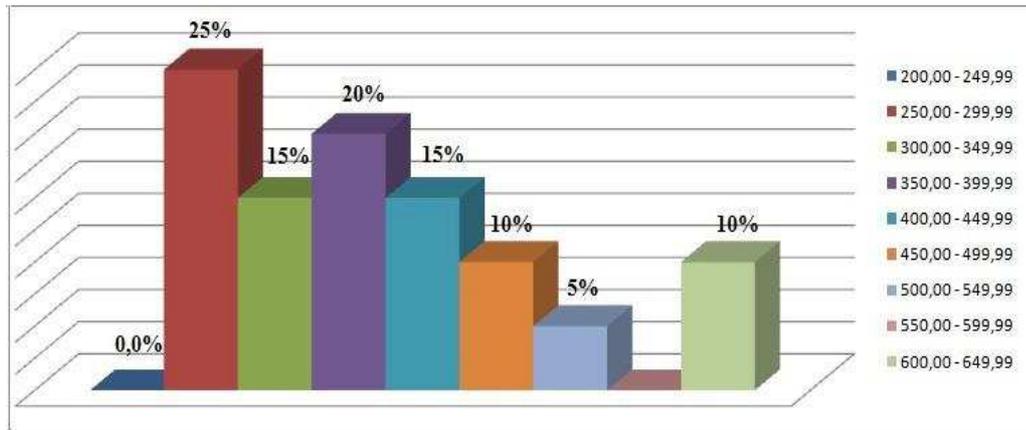


O valor médio calculado para os diâmetros dos NCCs 64/40 foi de $51,62 \pm 23,9$ nm, porém, pode-se observar que há uma predominância no intervalo entre 40,00 nm a 49,99 nm. Em relação às amostras com concentração de H_2SO_4 44% (m/m) esse valor médio é o dobro do obtido para as amostras 44/40 e 44/50. Isso pode ser atribuído ao fato de que a temperatura de 40°C possa não ser efetiva para a realização do processo de hidrólise para obtenção de NCCs.

TABELA 13 - Distribuição dos comprimentos dos NCCs em 64/40.

Comprimento (nm)	Frequência (%)
200,00 - 249,99	0,0
250,00 - 299,99	25,0
300,00 - 349,99	15,0
350,00 - 399,99	20,0
400,00 - 449,99	15,0
450,00 - 499,99	10,00
500,00 - 549,99	5,0
550,00 - 599,99	0,0
600,00 - 649,99	10,0

FIGURA 39 - Gráfico da frequência (%) x comprimento (nm) para 64/40



Para a amostra 64/40 o valor médio calculado para o comprimento dos NCCs foi de $391,20 \pm 102,45$ nm apresentando uma distribuição predominante entre 200,00 nm a 499,00 nm com uma leve superioridade para o intervalo entre 200,00 nm e 299,99 nm, representando 25% das medidas, e entre 350,00 a 399,99 nm que se referem a 20% do total de medidas realizadas, totalizando um percentual de 45% de medidas variando entre estes intervalos de comprimento.

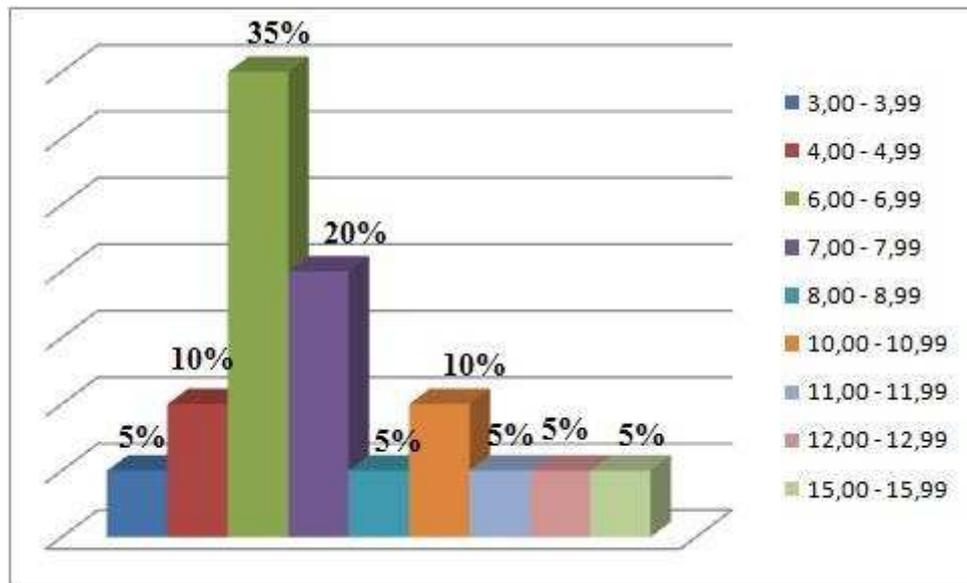
A razão de aspecto foi calculada e apresentada na tabela 14 e figura 40.

TABELA 14 - Razão de Aspecto (L/d) 64/40.

Razão de Aspecto (L/D)	Frequência (%)
3,00 - 3,99	5,0
4,00 - 4,99	10,0
6,00 - 6,99	35,0
7,00 - 7,99	20,0
8,00 - 8,99	5,0
10,00 - 10,99	10,0
11,00 - 11,99	5,0
12,00 - 12,99	5,0
3,00 - 3,100	5,7

A média calculada para os valores de razão de aspecto 64/40 foi de $7,93 \pm 3,43$, o que pode ser considerado um valor baixo para um reforço de materiais termoplásticos. (TEIXEIRA, et al, 2010).

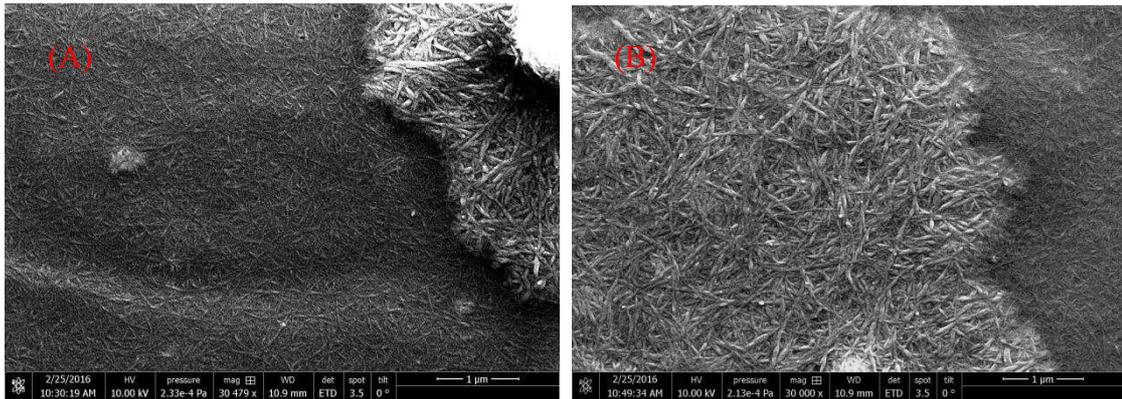
FIGURA 40 - Gráfico de razão de aspecto (L/d) x frequência (%) 64/40.



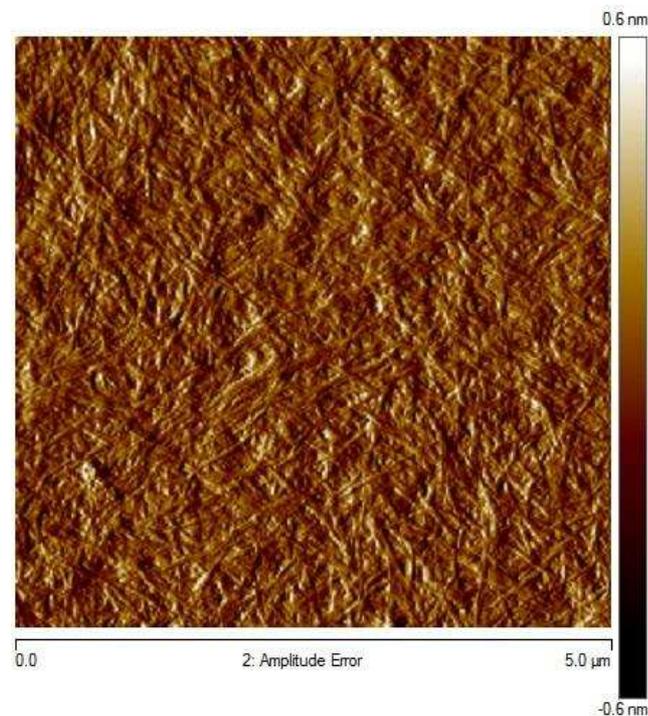
Existe uma maior concentração dos valores em torno de 35,0% para o intervalo entre 6,00 a 6,99, porém, a temperatura utilizada no processo de hidrólise junto aos efeitos de degradação devido à concentração do ácido em 64% (m/m), pode ter influenciado de modo que a temperatura não fosse determinante para o processo e insuficiente para acelerar a reação do ácido na hidrólise das fibras. Outro ponto é que a concentração de 64% pode ter degradado a superfície das fibras sem que houvesse penetração para uma hidrólise mais efetiva (HENRIQUE, M. A., 2014).

4.9.6 - Condição de Hidrólise 64/50

As micrografias FESEM 64/50 mostram NCCs bem definidos e aglomerados, com poucos pontos onde se pode observar a presença de resíduos como fibras não hidrolisadas.

FIGURA 41 - FESEM 64/50 1 μ m (A) 30.479x e (B) 30.000x

As medições foram realizadas na micrografia obtida via AFM e pode-se observar NCCs muito aglomerados. Isso pode ser atribuído ao fato de que o rendimento para 64/50 foi superior à amostra 64/40 e a hidrólise pode ser considerada mais efetiva, uma vez que, praticamente, não há presença de fibras não hidrolisadas nas micrografias de FESEM e AFM.

FIGURA 42 - AFM 64/50 (Amplitude – 5 μ m x 5 μ m)

Apesar dos NCCs estarem aglomerados foi possível realizar a medição do diâmetro e comprimento para cálculo de razão de aspecto aplicando ampliação das micrografias. Os valores estão descritos nas tabelas 15 e 16 e os gráficos são apresentados nas figuras 43 e 44

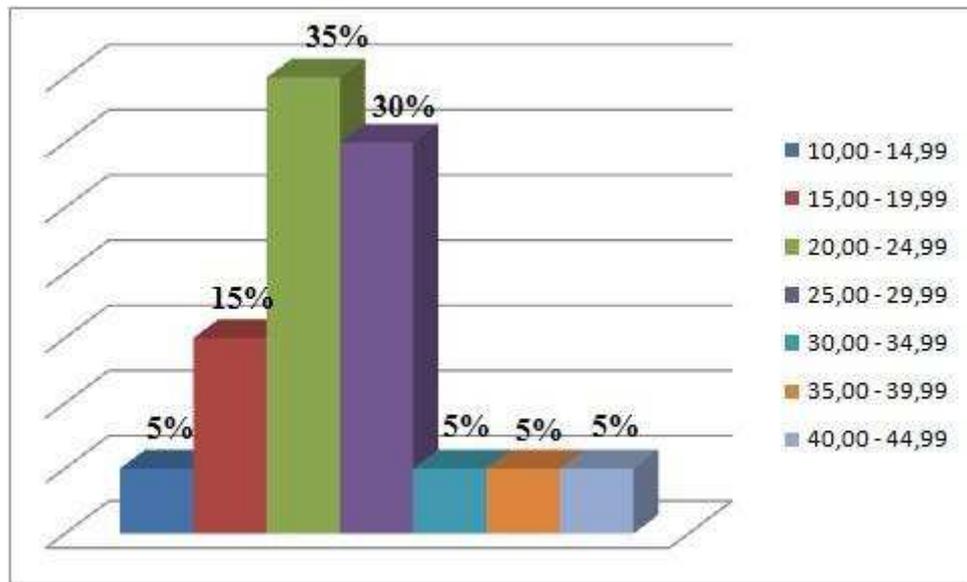
TABELA 15 - Distribuição dos diâmetros dos NCCs em 64/50.

Diâmetro (nm)	Frequência (%)
10,00 - 14,99	5,0
15,00 - 19,99	15,0
20,00 - 24,99	35,0
25,00 - 29,99	30,0
30,00 - 34,99	5,0
35,00 - 39,99	5,0
40,00 - 44,99	5,0

Como pode ser observado há uma predominância dos valores de diâmetro no intervalo de 20,00 nm a 29,99 nm com 35% dos pontos analisados dentro da faixa de 20,00 nm a 24,99 nm.

O valor médio calculado para o diâmetro foi de $24,95 \pm 10,5$ nm, que representa um valor correspondente aos obtidos nas amostras de NFCs.

FIGURA 43 - Gráfico da frequência (%) x diâmetro (nm) para 64/50.

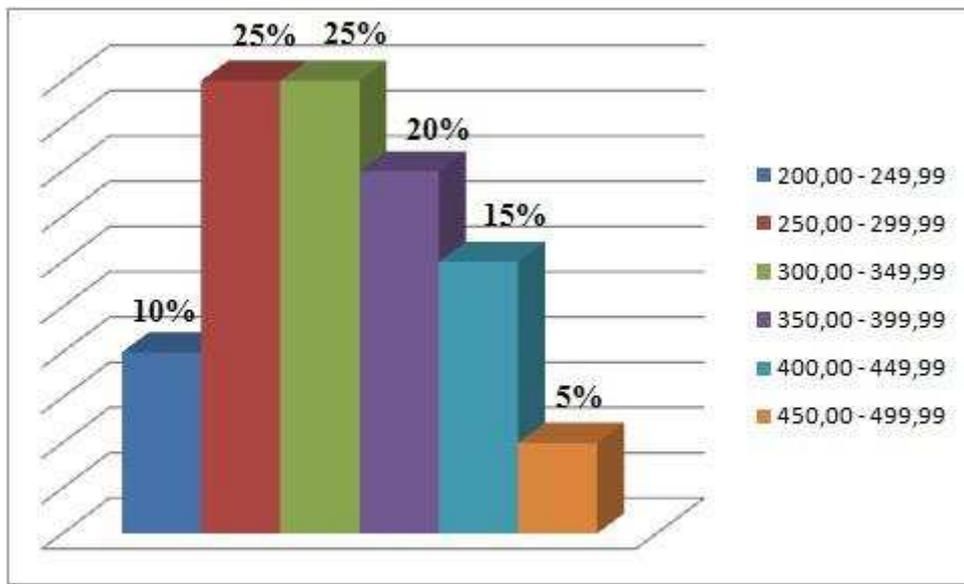


Os valores de comprimento dos pontos analisados apresentaram um valor médio de $342,12 \pm 97,2$ nm, onde, 50% dos NCCs apresentaram medidas entre o intervalo de 250,00 nm a 349,99 nm.

TABELA 16 - Distribuição dos comprimentos dos NCCs em 64/50.

Comprimento (nm)	Frequência (%)
200,00 - 249,99	10,0
250,00 - 299,99	25,0
300,00 - 349,99	25,0
350,00 - 399,99	20,0
400,00 - 449,99	15,0
450,00 - 499,99	5,0

FIGURA 44 - Gráfico da frequência (%) x comprimento (nm) para 64/50.



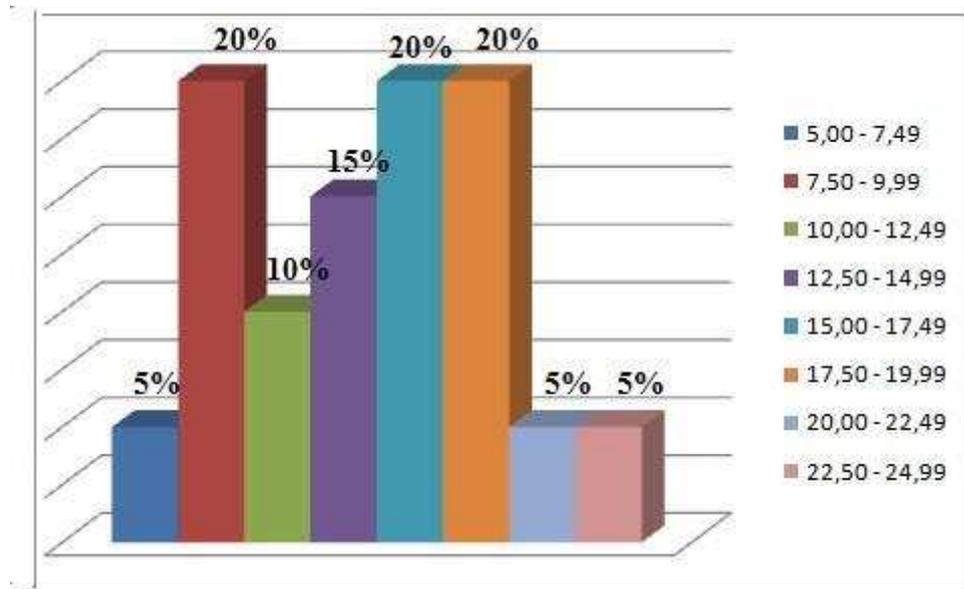
Os valores de diâmetro e comprimentos obtidos na amostra 64/50 originaram uma média de $14,78 \pm 4,85$ para o cálculo atribuído à razão de aspecto dos NCCs.

Apesar de ser um valor ainda considerado baixo para um reforço de materiais poliméricos, a condição de hidrólise 64/50 obteve valor duas vezes superior aos NCCs extraídos nas condições 64/40. Os NCCs apresentaram 50% das medidas entre o intervalo 250,00 nm a 349,99 nm, isto é um indicativo de uniformidade, tendo em vista que para 350,00 nm a 399,990 nm a variação em relação ao intervalo descrito é de apenas 5%.

TABELA 17 - Razão de Aspecto (L/d) 64/50.

Razão de Aspecto (L/D)	Frequência (%)
5,00 - 7,49	5,0
7,50 - 9,99	20,0
10,00 - 12,49	10,0
12,50 - 14,99	15,0
15,00 - 17,49	20,0
17,50 - 19,99	20,0
20,00 - 22,49	5,0
22,50 - 24,99	5,0

FIGURA 45 - Gráfico de razão de aspecto (L/d) x frequência (%) 64/50.



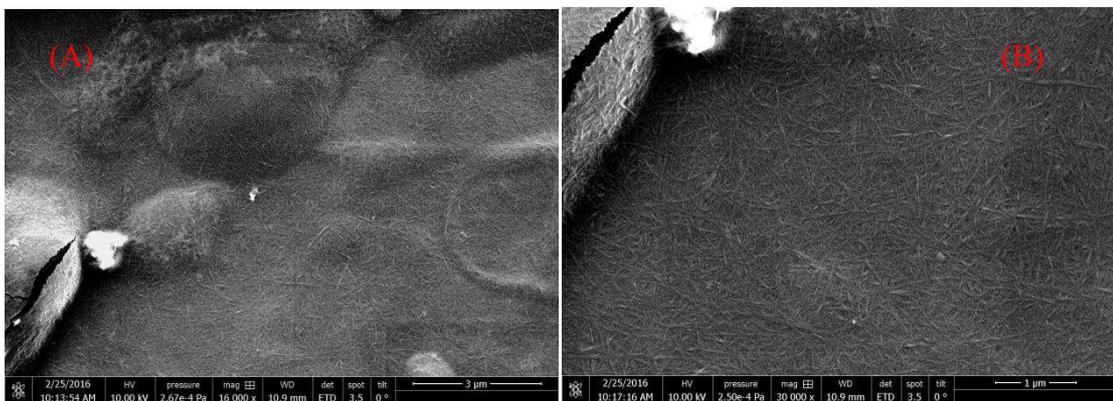
A razão de aspecto para 64/50 apresentou o mesmo percentual – 20% - para os intervalos de 7,50 nm a 9,99 nm, 15,00 nm a 17,49 nm e 17,50 nm a 19,99 nm. Apesar da variação de dimensões dos NCCs estes valores correspondem a 60% do total de medidas realizadas na amostra e pode indicar uma morfologia homogênea, onde, variam-se os intervalos de medidas, porém, os NCCs são correspondentes em diâmetro e comprimento como pode ser observado na figura 45.

4.9.7 - Condição de Hidrólise 64/60

As micrografias obtidas via FESEM para a amostra 64/60 apresentaram uma grande quantidade de NCCs aglomerados e, praticamente, nenhum ponto característico de fibras não hidrolisadas.

Assim como em 64/40 e 64/50, s NCCs apresentam forma acicular de finas agulhas com diâmetro e comprimento bem definidos. (DUFRESNE, 2012).

FIGURA 46 - FESEM 64/60 (A) 3 μm – 16.000x e (B) 1 μm – 30.000x



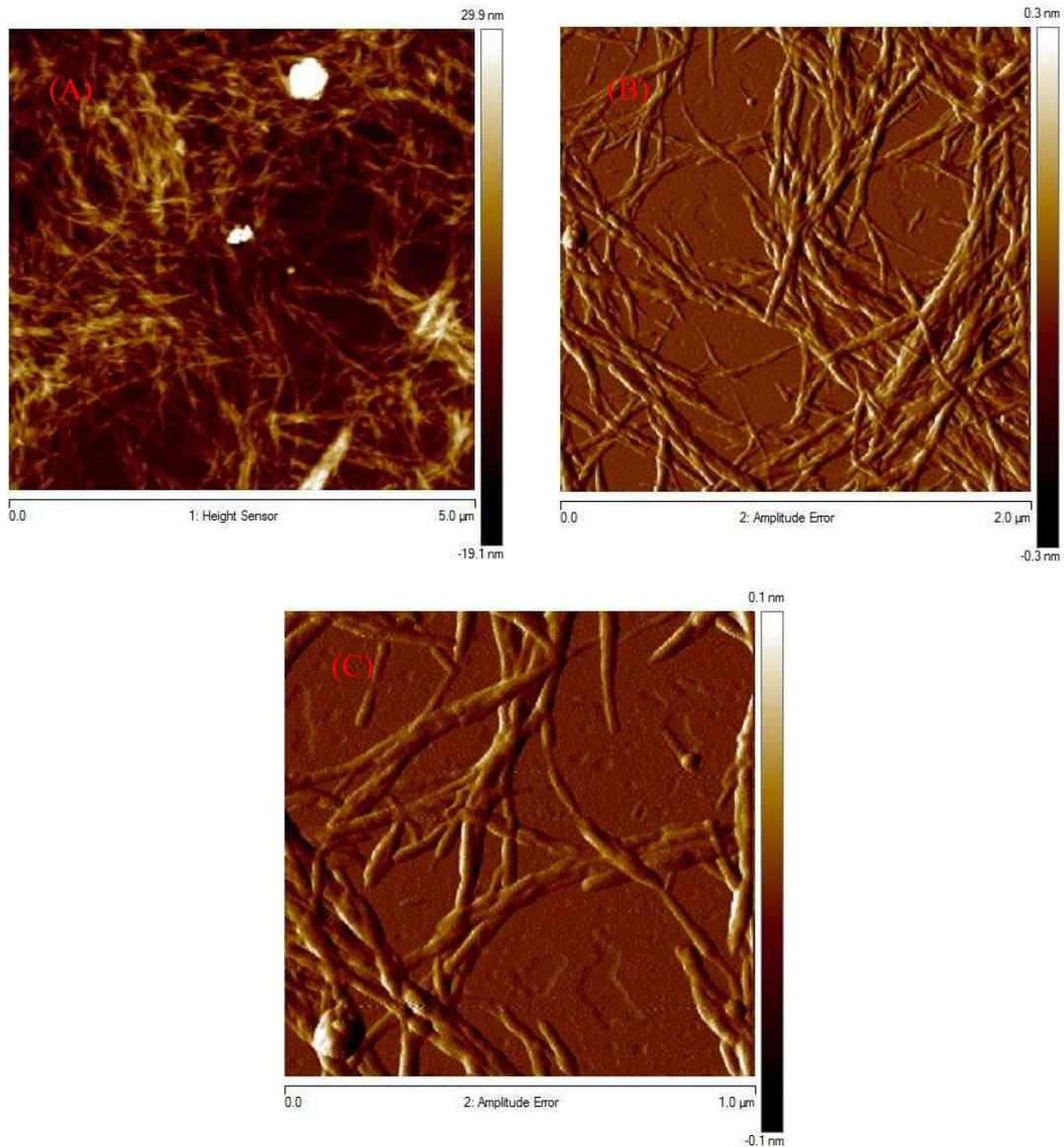
A amostra 64/60 foi a que apresentou melhor condição de imagens para se realizar as medições, tanto para diâmetro, quanto para comprimento. Nas micrografias de AFM na figura 47 pode-se observar que os NCCs estão bem dispersos, o que facilita o processo de obtenção de dados dimensionais dos mesmos.

Seu rendimento foi superior às demais, porém sua média de razão de aspecto não foi satisfatória em relação às outras amostras de NCCs. Seus resultados são muito próximos aos obtidos em 64/50, no entanto, a qualidade das micrografias de AFM é superior às outras.

Uma possível explicação para as imagens apresentarem os NCCs mais dispersos é que a temperatura utilizada no processo de hidrólise é maior que a utilizada nas demais amostras. Isso sugere que a reação de H_2SO_4 com as cadeias de celulose foi mais intensa, com isso, os grupos sulfatos que se incorporam na superfície da celulose podem estar presentes em maior quantidade no que em outras amostras, esses grupos são responsáveis pela estabilidade dos NCCs.

Outro fator que pode ter influenciado é a preparação da amostra, que neste caso não foi utilizada nenhuma forma de aquecimento para a secagem da amostra, apenas temperatura ambiente.

FIGURA 47 - AFM 64/60 - (A) Altura 5,0 μm x 5,0 μm , (B) Amplitude 2,0 μm x 2,0 μm e (C) Amplitude 1,0 μm x 1,0 μm .

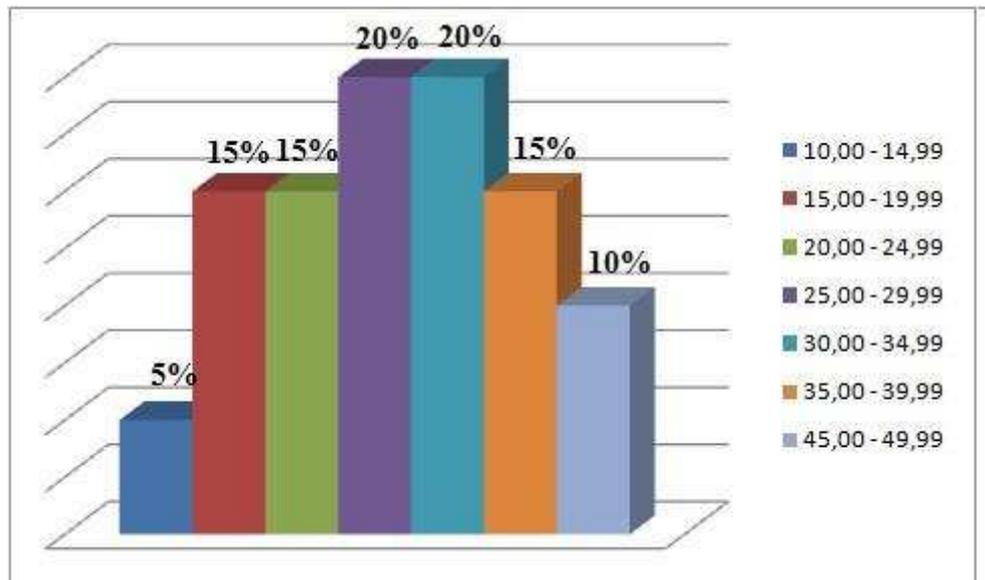


Os valores médios calculados para diâmetro e comprimento foram, respectivamente, $29,36 \pm 12,46$ nm e $378,54 \pm 134,84$ nm. Onde, 85% das medidas de diâmetro se encontram entre 15,00 nm e 39,99 nm, sendo, 30% para o intervalo 15,00 nm a 24,99 nm, 40% para 25,00 nm a 34,99 nm e 15% entre 35,00 e 39,99 nm.

TABELA 18 - Distribuição dos diâmetros dos NCCs em 64/60.

Diâmetro (nm)	Frequência (%)
10,00 - 14,99	5,0
15,00 - 19,99	15,0
20,00 - 24,99	15,0
25,00 - 29,99	20,0
30,00 - 34,99	20,0
35,00 - 39,99	15,0
40,00 - 44,99	0,0
45,00 - 49,99	10,0

FIGURA 48 - Gráfico da frequência (%) x diâmetro (nm) para 64/60.

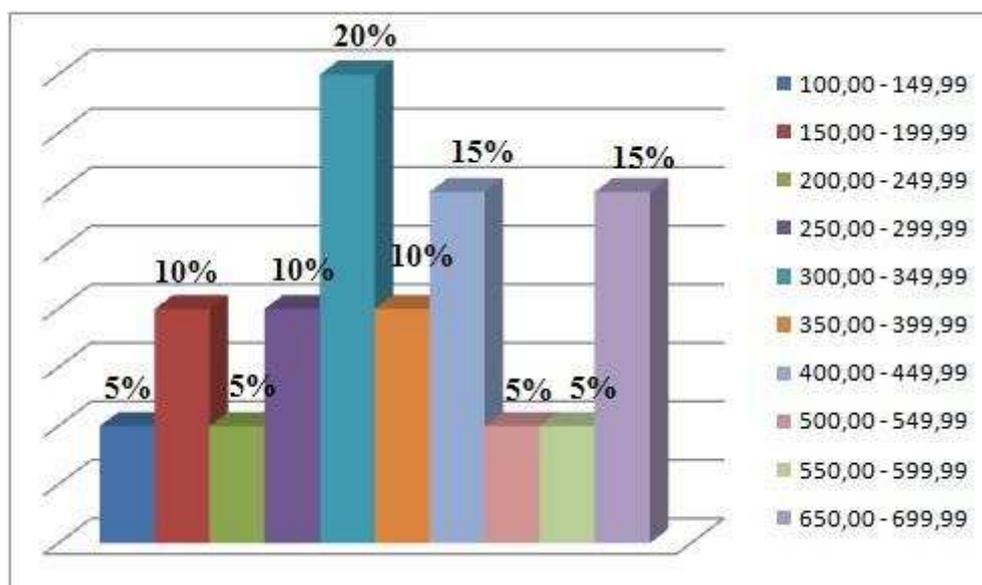


Para as medidas referentes ao comprimento dos NCCs 64/60 os resultados apresentam valores mais dispersos e não há predominância de um determinado intervalo. Sendo que 55% das medidas tiveram resultados entre os valores de 250,00 nm a 449,99 nm. Onde, 10% representa o intervalo 250,00 nm a 299,99 nm, 20% para 300,00 nm a 349,99 nm, 10% 350,00 nm a 399,99 nm e 15% para 400,00 nm a 449,99 nm.

TABELA 19 - Distribuição dos comprimentos dos NCCs em 64/60.

Comprimento (nm)	Frequência (%)
100,00 - 149,99	5,0
150,00 - 199,99	10,0
200,00 - 249,99	5,0
250,00 - 299,99	10,0
300,00 - 349,99	20,0
350,00 - 399,99	10,0
400,00 - 449,99	15,0
450,00 - 499,99	0,0
500,00 - 549,99	5,0
550,00 - 599,99	5,0
600,00 - 649,99	0,0
650,00 - 699,99	15,0

FIGURA 49 - Gráfico da frequência (%) x comprimento (nm) para 64/60.



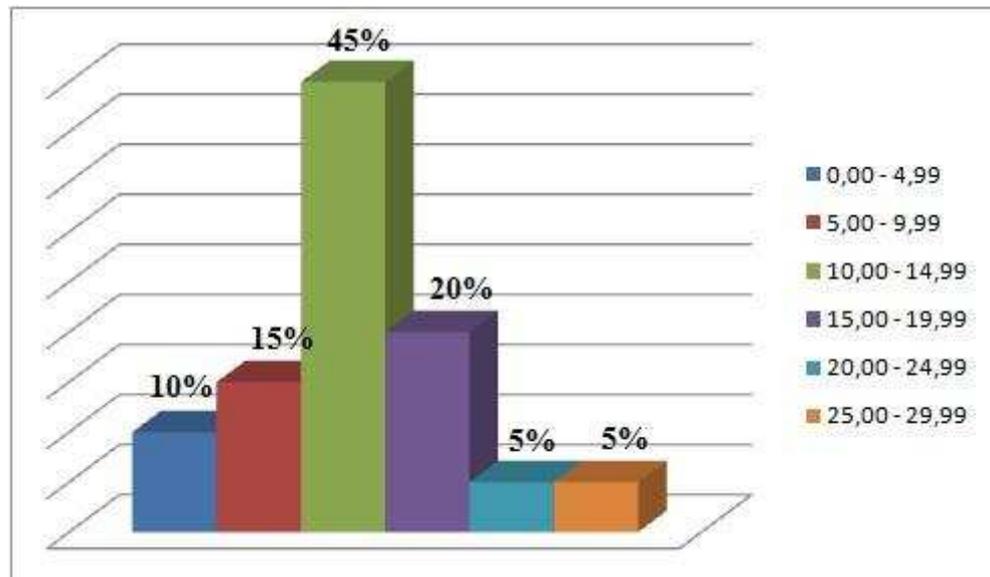
A média da razão de aspecto também apresentou valor aproximado ao obtido na amostra 64/50. O valor médio calculado foi de $13,60 \pm 5,75$ nm.

Isso indica que as condições de hidrólise para 64/50 e 64/60 não apresentaram diferenças significativas na morfologia dos NCCs em relação às suas dimensões, porém, a amostra 64/60 apresentou maior dispersão dos NCCs, como observado nas imagens de AFM.

TABELA 20 - Razão de Aspecto (L/d) 64/60.

Razão de Aspecto (L/D)	Frequência (%)
0,00 - 4,99	10,0
5,00 - 9,99	15,0
10,00 - 14,99	45,0
15,00 - 19,99	20,0
20,00 - 24,99	5,0
25,00 - 29,99	5,0

FIGURA 50 - Gráfico de razão de aspecto (L/d) x frequência (%) 64/60.



As medidas apresentaram um valor considerável para o intervalo de 10,00 a 14,99 sendo que 45% das dimensões estão vinculadas a este intervalo de dados.

A amostra apresentou pontos de razão de aspecto muito baixa, no intervalo de 0,00 a 4,99, onde 10% das medidas estão dentro deste intervalo, porém, apresentou, também, razão de aspecto superior, por volta de 20,00 a 24,99 (5% das medidas) e até números equivalentes ao dobro do valor obtido no cálculo da média, em torno de 25,00 a 29,99. Nesta faixa apenas 5% das medidas foram relacionadas a este intervalo.

4.10 - ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) PARA NANOCELULOSE.

Os NCCs e as NFCs foram caracterizados via FTIR com o intuito de analisar a eficiência da hidrólise ácida, em diferentes concentrações de H_2SO_4 , na remoção da hemicelulose e lignina residual do processo de branqueamento, e isolamento das regiões cristalinas das cadeias de celulose.

Os dados obtidos através dos espectros são apresentados na tabela 21.

FIGURA 51 - Espectros de FTIR para NFCs 44/40 e 44/50.

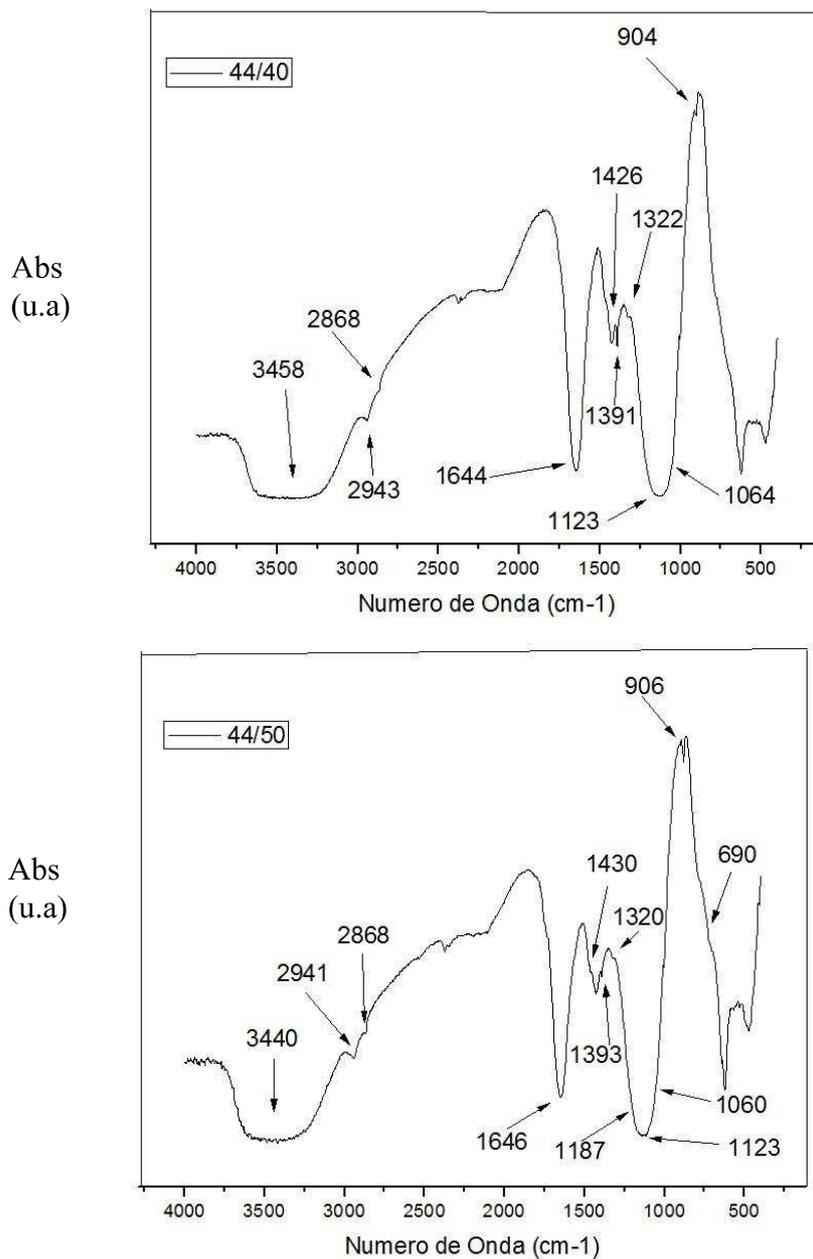


FIGURA 52 - Espectros de FTIR para NCCs 64/40, 64/50 e 64/60.

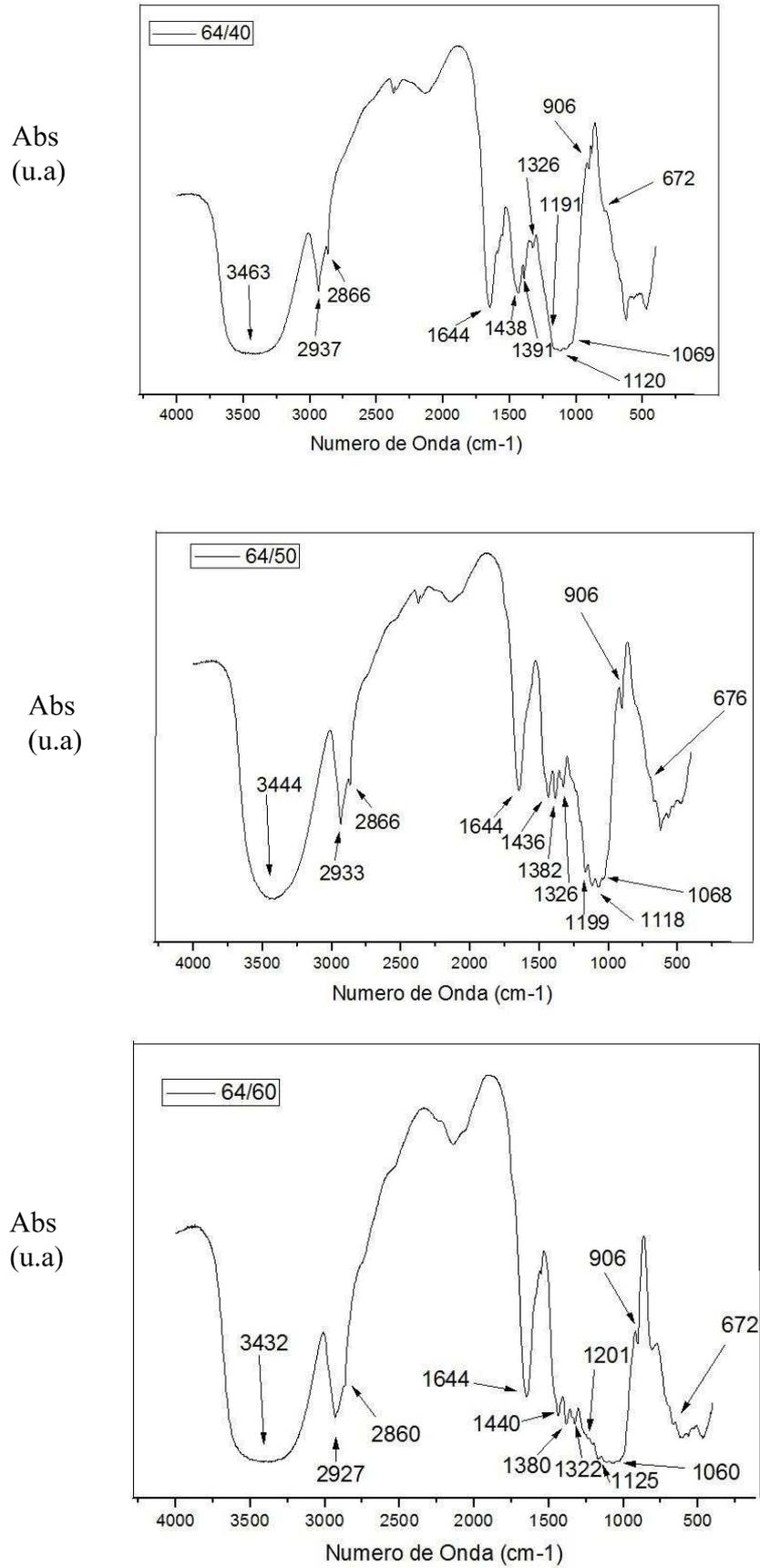


TABELA 21 - Modos vibracionais para amostras de nanocelulose.

ATRIBUIÇÕES	44/40 (cm ⁻¹)	44/50 (cm ⁻¹)	64/40 (cm ⁻¹)	64/50 (cm ⁻¹)	64/60 (cm ⁻¹)
γ OH intra e intermolecular – celulose e hemicelulose	3458	3440	3463	3444	3432
γ CH – celulose	2943	2941	2937	2933	2927
γ CH ₂ assimétrico - hemicelulose	2868	2868	2866	2866	2860
Adsorção de água	1644	1646	1644	1644	1644
δ CH ₂ simétrico de celulose e hemicelulose	1426	1430	1438	1436	1440
δ CH – celulose e hemicelulose	1391	1393	1391	1382	1380
δ CH ₂ – celulose	1322	1320	1326	1326	1322
γ COC de ligação β -glucosídica – celulose	1177	1187	1191	1199	1201
γ assimétrico C-OH do anel da xilana – hemicelulose, γ CC e CO de celulose	1123	1123	1120	1118	1125
γ assimétrico COC (cadeia de arabinose) – hemicelulose e γ assimétrico COC - celulose	1060	1060	1069	1068	1060
γ COC de ligação β -glucosídica, γ CCO e γ CCH – celulose	904	906	906	906	906
γ COH fora do plano – celulose.	-	690	672	676	672

Os espectros apresentaram bandas em números de onda característicos dos segmentos de celulose, porém, em diversos pontos podem-se observar bandas relacionadas aos modos vibracionais de componentes presentes na estrutura da hemicelulose.

Para as NFCs nos números de onda 1391 cm^{-1} e 1393 cm^{-1} - para as amostras 44/40 e 44/50, respectivamente - que se referem à deformação das ligações C-H na celulose e hemicelulose, pode-se observar a redução dessas bandas em 44/50 em relação ao espectro 44/40. Isso pode ser uma evidência de que o processo de hidrólise ácida utilizando concentração de H_2SO_4 de 44% (m/m) pode ter sido mais efetivo em 50°C na remoção da hemicelulose residual do que o processo realizado na temperatura de 40°C .

Nos números de onda 1426 cm^{-1} e 1430 cm^{-1} , que são referentes aos modos vibracionais de deformação simétrica dos grupos CH_2 da celulose e hemicelulose, observa-se a redução da banda em 1430 cm^{-1} no espectro da amostra 44/50 em relação à 44/40. Assim como ocorreu nos números de onda 1391 cm^{-1} e 1393 cm^{-1} , a redução desta banda pode sugerir que o processo de hidrólise foi mais efetivo na remoção da hemicelulose na temperatura de 50°C .

Outro ponto onde há a evidência de que a efetividade da hidrólise foi superior para a temperatura de 50°C é em 2941 cm^{-1} para 44/50 comparado a 2943 cm^{-1} para 44/40.

A banda apresentada na amostra 44/50 em 2941 cm^{-1} é mais intensa em relação à 44/40 em 2943 cm^{-1} . Este número de onda se refere ao modo vibracional de estiramento dos grupos CH da celulose. Uma banda mais intensa nessa região pode indicar que há maior quantidade de celulose na amostra 44/50 se comparada a 44/40, o que caracteriza que a hidrólise ácida foi mais efetiva nesta condição de temperatura.

Para os espectros dos NCCs o que se observa é que as bandas referentes aos modos vibracionais para os grupos presentes na celulose e hemicelulose estão mais bem definidas e mais intensas para a amostra 64/50.

A banda em 906 cm^{-1} que se refere ao modo vibracional característico ao estiramento da ligação β -glucosídica e de outros grupos presentes na estrutura da celulose aparece com maior intensidade em relação às apresentadas nos espectros das amostras 64/40 e 64/60.

O que pode ser sugerido, neste caso, é que a hidrólise foi mais efetiva em relação à amostra 64/40 devido à temperatura superior. No caso da amostra 64/60 o que se sugere é que a temperatura na faixa de 60°C pode ter influenciado numa maior degradação das cadeias de celulose durante a hidrólise ácida.

A maior intensidade e melhor definição nas bandas também pode ser observada nos números de onda 1199 cm^{-1} , 1326 cm^{-1} , 1382 cm^{-1} e 1436 cm^{-1} quando comparada as

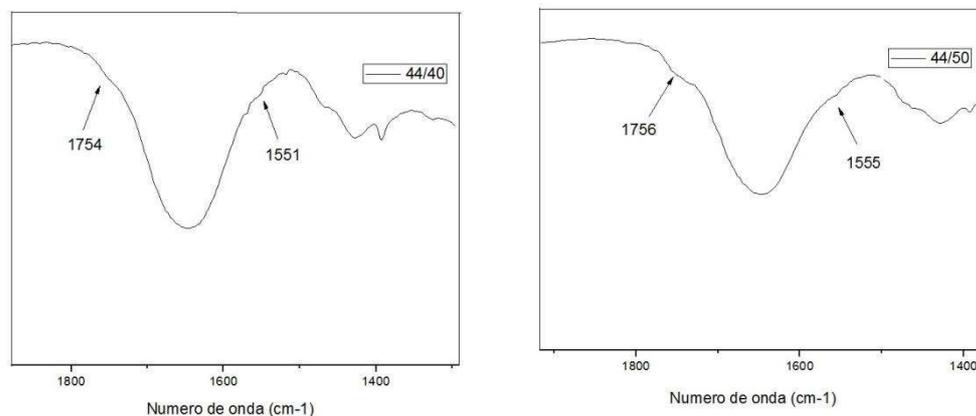
amostras 64/40 e 64/60. Para estes modos vibracionais também estão atribuídos aos grupos presentes na celulose e hemicelulose, tanto para estiramentos quanto para deformações destes grupos e suas ligações.

No caso da amostra 64/40 o evento pode ser relacionado ao fato de que a hidrólise pode não ter sido eficiente na remoção da hemicelulose residual e no isolamento da fase cristalina das cadeias de celulose devido a temperatura ser inferior a outras duas amostras.

Para a amostra de 64/60 as bandas estão bem nítidas, porém, em intensidade inferior às de 64/50. O que pode ser atribuído ao fato de que a temperatura superior a da amostra 64/50 pode ter removido a hemicelulose residual e isolado parte das fases cristalinas das cadeias de celulose. No entanto, é possível que o aumento da temperatura tenha ocasionado a degradação de parte destas cadeias.

Os espectros foram ampliados na região onde os números de onda são relacionados aos modos vibracionais referentes aos componentes da lignina e hemicelulose.

FIGURA 53 - Espectros de FTIR 44/40 e 44/50 ampliados.



Os espectros das amostras 44/40 e 44/50 apresentaram bandas de intensidade muito baixas nas regiões de números de onda 1551 cm^{-1} e 1754 cm^{-1} para 44/40, e 1555 cm^{-1} e 1756 cm^{-1} para a amostra 44/50.

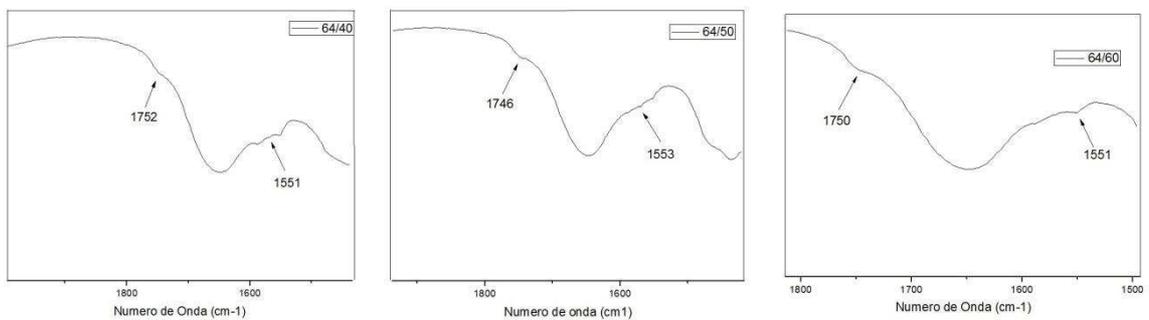
Essa baixa intensidade nesta região representa a efetividade do processo de hidrólise ácida, principalmente, na remoção da lignina. A presença de bandas nas duas regiões do espectro representa que ainda há hemicelulose nas fibras, pois, os modos vibracionais dos componentes presentes em sua estrutura são referentes aos dois números de onda.

O que evidenciaria de maneira mais concreta a presença de uma quantidade considerável de lignina nas amostras seriam bandas apresentadas exclusivamente na região de 1550 cm^{-1} , que se referem aos modos vibracionais dos grupos presentes nos anéis aromáticos da estrutura da lignina.

O espectro de 44/50 apresentou bandas menos definidas em relação à 44/40. Isso pode ser atribuído ao fato de que a remoção dos resíduos de lignina e hemicelulose foi mais efetiva na hidrólise com temperatura superior.

Os espectros obtidos para as amostras de NCCs também foram ampliados e foi possível observar a presença das bandas nestas regiões.

FIGURA 54 - Espectros FTIR 64/40, 64/50 e 64/60 ampliados.



As amostras 64/50 e 64/50 apresentaram bandas menos intensas em relação à amostra 64/40 na região de 1750 cm^{-1} , o que pode ser uma evidência da efetividade da hidrólise na remoção dos resíduos do branqueamento com o aumento da temperatura.

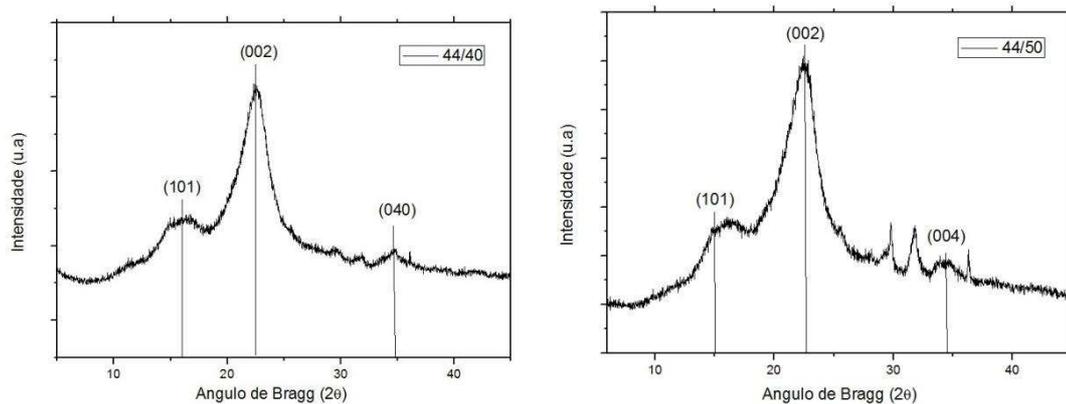
Ambas as amostras apresentam bandas muito semelhantes para os modos vibracionais nos números de onda 1553 cm^{-1} e 1746 cm^{-1} para 64/50, e 1551 cm^{-1} e 1750 cm^{-1} para 64/60, de modo que as bandas indicam a presença de hemicelulose nas amostras, assim como no caso das NFCs.

4.11 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DR-X) PARA NANOCELULOSE.

Após o processo de hidrólise ácida as amostras de nanocelulose foram submetidas a análise de DR-X para que fosse determinado o índice de cristalinidade (I_c).

A figura 55 apresenta os difratogramas obtidos para as amostras 44/40 e 44/50 contendo NFCs.

FIGURA 55 - Difratogramas para NFCs (A) 44/40 e (B) 44/50.



As duas amostras contendo NFCs apresentaram difratogramas semelhantes, com pontos onde se observa a presença de uma região amorfa e um pico bem definido característico de regiões cristalinas, o que os caracteriza como materiais semicristalinos.

Em ambas as amostras os planos cristalinos são referentes a celulose do tipo I. Diferentemente do ocorrido para as fibras brutas e branqueadas, as NFCs não apresentam picos característicos de planos referentes à cela unitária de celulose do tipo II.

Para 44/40 esses planos são (101) em $2\theta = 15,5^\circ$, (002) em $2\theta = 22^\circ$ e (040) em $2\theta = 34,5^\circ$. Em 44/50 os valores obtidos são $2\theta = 15,5^\circ$ (101), $2\theta = 22,3^\circ$ (002) e $2\theta = 34^\circ$ (004).

A tabela 22 mostra os valores calculados para I_c para as amostras de NFCs.

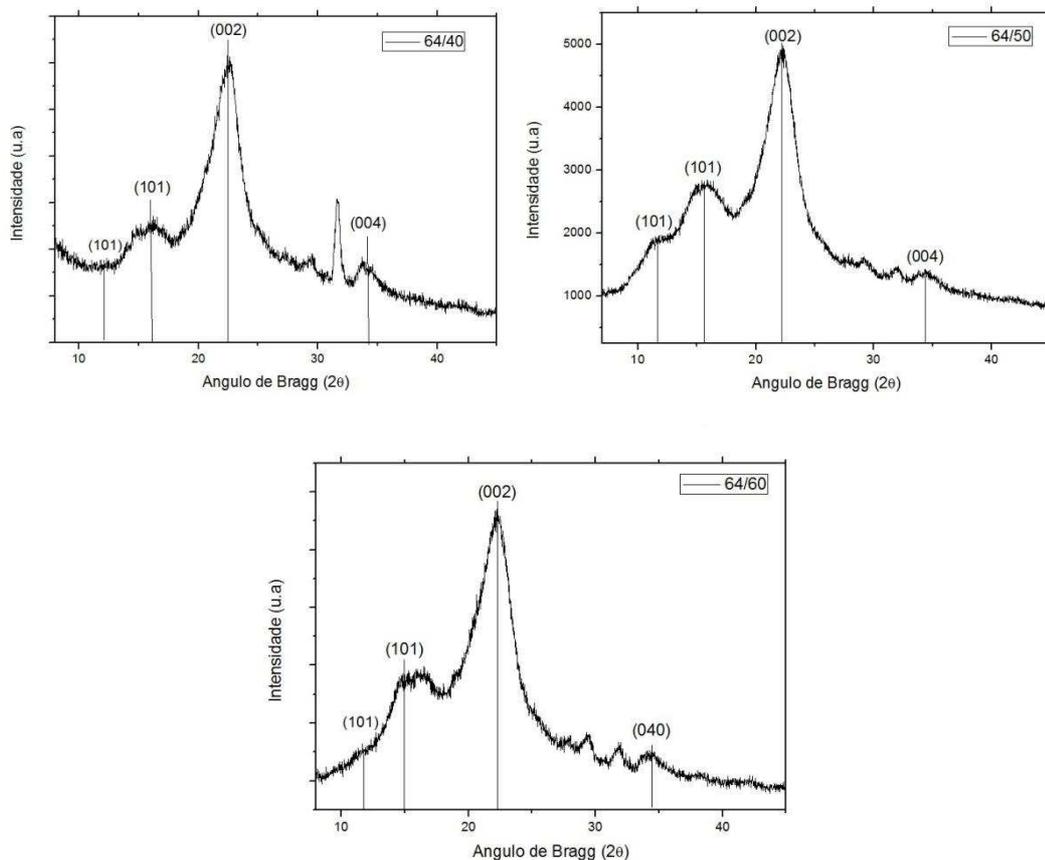
TABELA 22 - índice de cristalinidade para 44/40 e 44/50.

Amostra	Índice de cristalinidade (%)
44/40	63,60
44/50	60,27

As amostras de NFCs apresentaram índices de cristalinidade satisfatórios e condizentes ao descrito na literatura para extrações de nanocelulose em outras condições de hidrólise, como, no caso das fibras de casca de soja, 64,4% (H_2SO_4 64%, 40 min, 40°C) (FLAUZINO, 2013), e celofane, 66,84% (HCl 11,97 mol.L⁻¹, 225 min, 40°C) (HENRIQUE, M. A., 2014).

Para as amostras onde se obteve NCCs após a hidrólise os difratogramas são exibidos na figura 56.

FIGURA 56 - Difratogramas para NCCs (A) 64/40, (B) 64/50 e (C) 64/60.



As amostras de NCCs apresentaram difratogramas semelhantes, onde, todas as amostras são misturas de polimorfos de celulose dos tipos I e II com predominância de celulose do tipo, o que torna viável a utilização do método de Seagal, 1959, para a determinação de I_c .

Para celulose do tipo II as amostras 64/40, 64/50 e 64/60 apresentaram plano (101) em $2\theta = 12^\circ$, $2\theta = 11,8^\circ$ e 12° , respectivamente.

Os picos referentes aos planos das celas unitárias da celulose tipo I podem ser observados em $2\theta = 15,6^\circ$ (101), $2\theta = 22^\circ$ (002) e $2\theta = 34^\circ$ (004) para 64/40, $2\theta = 15,2^\circ$ (101),

$2\theta = 22^\circ$ (002) e $2\theta = 34^\circ$ (004) para 64/50 e $2\theta = 15^\circ$ (101), $2\theta = 22^\circ$ (002), $2\theta = 34^\circ$ para 64/60.

Os índices de cristalinidade dos NCCs estão descritos na tabela 23.

TABELA 23 - Índice de cristalinidade para NCCs 64/40, 64/50 e 64/60.

Amostra	Índice de cristalinidade (%)
64/40	58,23
64/50	55,66
64/60	57,39

Os NCCs apresentaram índice de cristalinidade com valores aproximados, o que indica que a variação de temperatura não influenciou nesta característica das amostras. Porém, o que se esperava é que os NCCs apresentassem índice de cristalinidade superior às NFCs, já que, não se espera encontrar regiões amorfas nos NCCs, diferentemente das NFCs que são compostas por fases amorfas e cristalinas ao longo das nanofibrilas.

Uma possível explicação para este fato é que a concentração do ácido tenha hidrolisado parte da região cristalina nas amostras de NCCs. Isso também pode estar atribuído a presença de celulose do tipo II como pode ser observado nos difratogramas para NCCs, uma vez que, a celulose do tipo II está associada a regeneração da celulose, já que, o ácido na concentração utilizada na hidrólise das amostras de NCCs pode ser um solvente para a celulose. (HENRIQUE, M. A., 2014), (FLAUZINO, 2013).

5 – CONCLUSÕES

Através da determinação da composição química das fibras de bagaço de malte pode-se determinar os valores em percentual para cada componente de sua estrutura.

As análises via técnica de MEV mostraram a eficiência do processo de branqueamento na remoção dos componentes como lignina e hemicelulose, podendo-se observar fibras com aspecto menos rugoso e com superfície sem a presença de pontos característicos de elementos como extrativos, proteínas e sais.

As conclusões obtidas através das imagens de MEV podem ser comprovadas com os dados apresentados para os espectros de FTIR das amostras brutas e branqueadas, onde, mostram a redução das bandas características dos componentes extraídos no processo de branqueamento e aumento das bandas referentes à celulose.

Os difratogramas de DR-X mostram o aumento na cristalinidade nas fibras branqueadas em relação às fibras brutas, o que, também, caracteriza como efetivo o processo de branqueamento, já que, a α -celulose que contém as regiões cristalinas da celulose não é removida através deste processo.

A técnica de TGA apresentou mais eventos de perda de massa para as fibras brutas em relação às fibras branqueadas devido ao fato de que nas fibras branqueadas espera-se que não se encontrem quantidades significativas dos componentes como lignina e hemicelulose. Os eventos ocorridos para as fibras branqueadas se referem quase que exclusivamente a faixa de perda de massa de componentes celulósicos, enquanto que para a fibra bruta percebe-se que existem eventos referentes à lignina, hemicelulose e celulose.

Foi possível determinar através da análise das micrografias de AFM que as condições de hidrólise onde se utilizou H_2SO_4 em concentração 44% (m/m) obteve-se NFCs, enquanto que, nas amostras submetidas à concentração 64% (m/m) o resultado foi a extração de NCCs.

Para a realização de medidas de diâmetro das NFCs, diâmetro e comprimento para os NCCs a técnica de AFM se mostrou mais eficaz do que a de FESEM, pois, a nanocelulose observada nas micrografias obtidas por AFM apresentaram melhor definição de NFCs e NCCs isolados para que fosse possível avaliar as dimensões do material obtido após hidrólise ácida.

Os resultados obtidos através das técnicas de AFM, FESEM e DR-X quando relacionados ao cálculo de rendimento da extração de nanocelulose indicam que a melhor condição de hidrólise ácida para a extração de NFCs é a 44/50, devido ao fato de que as

micrografias apresentaram menor quantidade de fibras residuais do processo de hidrólise, maior densidade de NFCs nos pontos analisados das micrografias. Esses dados são confirmados quando são comparados aos obtidos para as micrografias de FESEM e rendimento para as NFCs.

A condição 44/50 apresentou menor índice de cristalinidade em relação à 44/40, porém, os valores não apresentam variação para que se possa afirmar que a condição 44/40 seja mais adequada para a obtenção de NFCs devido à diferença nos valores de rendimento de nanocelulose.

Para os NCCs a melhor condição avaliada foi a de 64/50 devido ao fato de apresentar maior uniformidade na distribuição das dimensões dos NCCs analisadas via AFM e maior predominância de celulose do tipo I em sua estrutura após ser avaliada via DR-X. O rendimento de NCCs após hidrólise não sofreu variação significativa se comparado ao obtido para a condição 64/60, porém, para 64/60 ocorreu a degradação das fibras durante o processo de hidrólise, o que pode ter acarretado na diferença no índice de cristalinidade, já que as regiões cristalinas também podem ter sido hidrolisadas.

6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBINANTE, S. R. et al., Revisão dos tratamentos químicos da fibra natural para mistura com polioleifinas. *Quím. Nova*. Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, v. 36, n. 1, p. 114-122, 2013.

ALMEIDA, A. R., Compostos bioativos do bagaço de malte: Fenólicos, capacidade antioxidante in vitro e atividade antibacteriana. 2014. 74 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 01/04/2014.

DEBIAGI, F., et al. Starch biodegradable packaging reinforced with lignocelulosic fibers from agroindustrial wastes. *BRB, Londrina*, Paraná, v. 1, n. 2, p. 57-67, jul/dez. 2012. DOI 10.5433/2316-5200.2012v1n2p57.

DUFRESNE, A., Cellulose and potential reinforcement: Polysaccharides. DUFRESNE, A. Nanocellulose: From nature to high performance tailored materials. 1ª Edição. Berlin: De Gruyter, 2012. cap. 1, p. 01-03.

DUFRESNE, A., Cellulose and potential reinforcement: Chemical structure of the cellulose macromolecule. DUFRESNE, A. Nanocellulose: From nature to high performance tailored materials. 1ª Edição. Berlin: De Gruyter, 2012. cap. 1, p. 04.

DUFRESNE, A., Preparation of Cellulose Nanocrystals. DUFRESNE, A. Nanocellulose: From nature to high performance tailored materials. 1ª Edição. Berlin: De Gruyter, 2012. cap. 3, p. 83-124.

ESPINO, E. et al., Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from industrial by-products of Agave tequilana and barley. *Industrial Crops and Products*. n. 62, p. 552-559, 2014.

FLAUZINO NETO et. al., Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue – Soy hulls, *Industrial Crops and Products*. n. 42, p. 480-488, 2013.

FLAUZINO NETO, W. P., Extração e caracterização de nanocristais de celulose a partir da casca de soja, e sua aplicação como agente de reforço em nanocompósitos poliméricos utilizando carboximetilcelulose como matriz. 2012. 55 f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2012.

GERON, L.J.V.. Utilização de resíduos agroindustriais na alimentação de animais de produção. *PUBVET, Londrina*, Paraná, v. 1, n. 9, Ed. 9, Art. 312, 2007.

HABIBI, Y. et al., Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications. *Chemical Reviews*, USA, v. 110, n. 6, p. 3479-3497, 2010.

KEMERICH et al., Fibras de vidro: caracterização, disposição final e impactos ambientais gerados. *Rev. Elet. em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental*. Cascavél/PR, 2013, v(10), nº 10, p. 2112-2121, JAN-ABR, 2013.

LUZ, D. A., Estudo da degradação da vitamina E (α -tocoferol) durante as etapas do refino do óleo de babaçu (*Orbignya phalerata*, Mart.): validação de um método. 2011. 94 f. Tese

(Doutorado em Química), Centro de Ciências Exatas da Natureza – Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2011.

MARIANO, M., Obtenção, caracterização e aplicação de nanocristais de celulose obtidos a partir do sisal. 2013. 116 f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 01/03/2013.

MARINELLI, A. L., et al. Desenvolvimento de Compósitos Poliméricos com Fibras Vegetais Naturais da Biodiversidade: Uma contribuição para a sustentabilidade amazônica. *Polímeros. São Carlos*, São Paulo, v. 18, n. 2, p. 92-99, 2008.

MARTIM, A. R. et al., Caracterização Química e Estrutural de Fibra de Sisal da Variedade *Agave sisalana*. *Polímeros*. São Carlos, São Paulo. v. 19, n. 1, p. 40-46, 2009.

MELLO, P. S., Composição química e atividades biológicas de resíduos agroindustriais. 2010. 100 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2010.

PIETAK, A. et. al., Atomic force microscopy characterization of the surface wettability of natural fibers. *Applied Surface Science*. n. 253, p. 3627 – 3635, 2007.

REIGOTA, N., Nanocompósito de acetato de celulose reforçado com whiskers extraídos da macrófita (*Typha domingensis*). 2013. 174 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais), Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2013.

RUBIRA, A. F., et al. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. *Quím. Nova, Maringá*, Paraná, v. 32, n. 3, p. 661-671, fev. 2009.

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

SIQUEIRA, G., BRAS, J. and DUFRESNE, A., Cellulose whiskers versus microfibrils: Influence on the nature of the nanoparticle and its surface functionalization on the thermal and mechanical properties of nanocomposites. *Biomacromolecules*, v.10, e.2, p.425-432, 2009.

TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY. Standart Method T13^{om-54} – Tappi Test Methods, 1991.

TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY. Standart Method T211^{om-93} - Tappi Test Methods, 1993.

TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY. Standart Method T212^{om-98} – Tappi Test Methods, 1998.

TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY. Standart Method T222^{om-02} – Tappi Test Methods, 2002.

TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY. Standart Method T222^{om-88} – Tappi Test Methods, 1988.

TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY. Standart Method T257^{om-85} – Tappi Test Methods, 1985.

TOMZACK, F., Estudos sobre a estrutura e propriedades de fibras de coco e curauá do Brasil. 2010. 150 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais), Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, ago/2010.