

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
DEPARTAMENTO DE MATERIAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA
E DE MATERIAIS

**AVALIAÇÃO DO TRATAMENTO COM LÍQUIDO IÔNICO EM DIFERENTES
ROTAS DE OBTENÇÃO DE NANOCELULOSE A PARTIR DE RESÍDUOS DE
ERVA-MATE**

Marcos Aurélio Dahlem Júnior

Porto Alegre, 2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
DEPARTAMENTO DE MATERIAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA
E DE MATERIAIS

**AVALIAÇÃO DO TRATAMENTO COM LÍQUIDO IÔNICO EM DIFERENTES
ROTAS DE OBTENÇÃO DE NANOCELULOSE A PARTIR DE RESÍDUOS DE
ERVA-MATE**

Marcos Aurélio Dahlem Júnior

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais.

Orientadora: Prof.^a Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana

Coorientador: Prof. Dr. André Luís Catto

Porto Alegre, 2021

MARCOS AURÉLIO DAHLEM JÚNIOR

**AVALIAÇÃO DO TRATAMENTO COM LÍQUIDO IÔNICO EM DIFERENTES
ROTAS DE OBTENÇÃO DE NANOCELULOSE A PARTIR DE RESÍDUOS DE
ERVA-MATE**

Orientador: Prof.^a Dr.^a. Ruth Marlene Campomanes Santana

Coorientador: Prof. Dr. André Luís Catto

Aprovado em: __/__/__

Esta Dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Banca Examinadora:

Prof.^a Dra. Cleide Borsoi (UNIVATES)

Prof. Dr. Matheus V. G. Zimmermann (UNESC)

Dr. Vinícius Demétrio da Silva (UFRGS)

“Eu nunca perco, ou eu ganho ou aprendo”.

Nelson Mandela

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Henri Schrekker por permitir a realização deste estudo ao fornecer o líquido iônico, o laboratório, o suporte e todo o conhecimento. Saiba que a conclusão deste trabalho foi graças a oportunidade que o senhor me deu.

Agradeço ao Prof. André Catto por todo o suporte e orientação ao longo desta jornada, foram muitas reuniões online, e muitas horas de conversa, meu muito obrigado. Também agradeço a Prof.^a Ruth Santana pelas orientações, conhecimento, explicações e parceria.

Agradeço ao Dr. Vinicius Demetrio por todo o auxílio no TECNOCAT, pelas explicações, sugestões, conhecimento e conversas.

Agradeço ao Prof. Edson Francisquetti pelo auxílio nos ensaios de TGA e FTIR, ao Dr. Lucas Gomes pelo auxílio no ensaio de DRX e ao Dr. Paulo Souza e ao Grupo de Materiais Poliméricos e Compósitos (GMPC) da Universidade Estadual de Maringá pelo auxílio no ensaio de DLS.

Agradeço a minha noiva Amanda, pela parceria, convivência, conversas, apoio incondicional e toda força ao longo desta jornada, tua presença foi essencial para a conclusão deste trabalho.

Agradeço a minha mãe Susi, minha vó Iara, meu vô Pacheco e minha sogra Rejane, por todo apoio, presença, carinho e incentivo nestes 2 anos.

Agradeço a Camila, Lucas e Uva, por me permitir dividir o apartamento com vocês e me ajudarem a entender a vida na cidade grande, além de todo o apoio, conversas e miaus.

Agradeço ao meu colega João, que esteve presente em todas as disciplinas, pelas conversas, apoio e amizade, muito obrigado. Agradeço também ao pessoal da sala 117 do LAPOL, pelas conversas, risadas e cafés maravilhosos que nos mantinham firme e acordados nas leituras dos artigos.

Agradeço a UNIVATES, TECNOVATES, LAPOL, LABIOMAT, Instituto de Química e UFRGS pelo espaço, laboratórios e a oportunidade de realizar meus experimentos. Agradeço a ELACY pelas amostras de palito de erva-mate e a CAPES pelo fomento à minha pesquisa.

Agradeço também a todos que de forma direta ou indireta auxiliaram na conclusão deste estudo.

RESUMO

A erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hill.) é uma planta subtropical, comumente encontrada na América do Sul, em especial em países como Paraguai, Argentina e Brasil. Ao longo do processo de beneficiamento das folhas da planta, o resíduo de palitos de erva-mate é geralmente descartado, mas pode ser utilizado para algumas aplicações, uma vez que são constituídos por celulose, hemicelulose e lignina como componentes principais, destacando-se a maior proporção da celulose. Caracterizado como um dos polímeros naturais mais abundantes, a celulose é um polímero natural de fonte renovável e biodegradável, obtida por meio de fontes diversificadas (como resíduos agroindustriais, entre outros materiais vegetais), apresenta vasta utilização em indústrias têxtil, farmacêutica, alimentícia, de papel, entre outras, por apresentar propriedades físicas e mecânicas notáveis. Da celulose pode-se obter a nanocelulose, material de grande destaque devido a algumas características como elevada rigidez, alta cristalinidade, espessura reduzida e comprimento quando comparada às fibras convencionais. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a utilização do tratamento com o líquido iônico cloreto de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (C₄MImCl), explosão a vapor e branqueamento na obtenção de nanocelulose a partir do resíduo de palitos de erva-mate (EM). A nanocelulose foi caracterizada por difração de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e espalhamento dinâmico de luz (DLS). Os principais resultados mostraram que tanto para as amostras tratadas com líquido iônico (LI), após a explosão a vapor ou com explosão de vapor e branqueamento, a celulose comercial (CP) e a EM apresentaram no ensaio de DRX uma mudança no tipo de estrutura cristalina, de celulose I para celulose II. Os resultados de TGA demonstraram que, após o tratamento houve uma diminuição na estabilidade térmica, devido a mudança na estrutura cristalina da celulose. Os espectros de FTIR apresentaram uma diminuição de componentes como hemicelulose e lignina, além da presença de ligações características da celulose II. Já os resultados de DLS mostraram que as amostras EM com tratamentos apresentaram distribuições de tamanhos superiores a 60% em dimensões inferiores a 100 nm, indicando a presença de nanocelulose. Sugere-se, portanto, que foi possível obter nanocelulose a partir das rotas propostas neste trabalho para as amostras EM com tratamentos. Além disto, a amostra EM-ELI apresentou resultados semelhantes aos da amostra EM-EBLI, sugerindo uma provável diminuição na rota de extração de nanocelulose para fibras EM. Por fim, o LI se demonstrou um tratamento viável na obtenção de nanocelulose para palitos de erva-mate.

Palavras-Chave: Líquido iônico. Explosão a vapor. Nanocelulose. Erva-mate.

ABSTRACT

Yerba mate (*Ilex paraguariensis* St. Hill.) is a subtropical plant, commonly found in South America, especially in countries like Paraguay, Argentina and Brazil. During the process of beneficiation of the leaves of the plant, the residue of yerba mate sticks is generally discarded, but it can be used for some applications, since they are constituted by cellulose, hemicellulose and lignin as main components, highlighting the higher proportion of cellulose. Characterized as one of the most abundant natural polymers, cellulose is a natural polymer from a renewable and biodegradable source, obtained through diversified sources (such as agro-industrial residues, among other plant materials), and is widely used in the textile, pharmaceutical, food and other industries, paper, among others, for its remarkable physical and mechanical properties. From cellulose, nanocellulose can be obtained, a material of great prominence due to some characteristics such as high rigidity, high crystallinity, small thickness and length when compared to conventional fibers. In this context, the objective of this work was to evaluate the use of treatment with ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium chloride (C₄MImCl), steam explosion and bleaching in obtaining nanocellulose from the residue of yerba mate sticks (EM). Nanocellulose was characterized by X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA), infrared spectroscopy with Fourier transform (FTIR) and dynamic light scattering (DLS). The main results showed that the samples with ionic liquid, after the steam explosion or with a steam explosion and bleaching, the commercial cellulose (CP) and EM samples showed a change in the type of crystalline structure, of cellulose I for cellulose II in the XRD. The results of TGA showed that, after the treatment, there was a decrease in thermal stability, due to the change in the crystalline structure of the cellulose. The FTIR spectra showed a decrease in components such as hemicellulose and lignin, in addition to the presence of characteristic bonds of cellulose II. DLS results showed that EM samples with treatments showed size distributions greater than 60% in dimensions below 100 nm, indicating the presence of nanocellulose. It is suggested, therefore, that it was possible to obtain nanocellulose from the routes proposed in this work for EM samples with treatments. In addition, the EM-ELI sample showed similar results to the EM-EBLI sample, suggesting a probable decrease in the nanocellulose extraction route for EM fibers. Finally, LI demonstrated to be a viable treatment in obtaining nanocellulose for yerba mate sticks.

Key words: Ionic liquid. Steam explosion. Nanocellulose. Yerba mate.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação da planta de erva-mate (<i>Ilex paraguariensis</i>)	23
Figura 2 – Modelo estrutural de uma fibra vegetal e seus constituintes.....	25
Figura 3 – Representação da estrutura química da celulose	26
Figura 4 – Representação esquemática das ligações de glicose na celulose (a) e fibrilas de celulose, com regiões cristalina e amorfa (b).	27
Figura 5 – Celulose I _β , onde: A) representação esquemática da estrutura cristalina da celulose I _β e B) projeção da célula unitária para o plano de difração (100)	28
Figura 6 – Celulose II, onde: A) projeção da célula unitária e B) projeção da célula unitária para o plano de difração (100).....	28
Figura 7 – Diferença entre a celulose tipo I _β e celulose II de acordo com o padrão de ligações de hidrogênio	29
Figura 8 – Estruturas químicas comumente encontradas na hemicelulose	30
Figura 9 – Estruturas dos componentes precursores da lignina	31
Figura 10 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de NCC (A) e NFC (B) e imagem do microscópio eletrônico de varredura de CB (C).....	33
Figura 11 – Representação das etapas para obtenção de NFC via processos mecânicos	34
Figura 12 – Representação das etapas para obtenção de NCC via hidrólise ácida	35
Figura 13 – Representação das etapas para obtenção de nanocelulose	37
Figura 14 – Mecanismo de dissolução da celulose no solvente iônico	41
Figura 15 – Mecanismo proposto de explosão a vapor de fibras naturais.....	43
Figura 16 – Fluxograma para as metodologias propostas para a obtenção de nanocelulose....	47
Figura 17 – Palitos de erva-mate brutos (A) e moídos (B).....	48
Figura 18 – Acondicionamento das fibras em sistema de Kitassato para o tratamento de explosão a vapor	49
Figura 19 – Tratamento de branqueamento dos palitos de erva-mate	49
Figura 20 – Presença de água no líquido iônico cloreto de 1- <i>n</i> -butil-3-metilimidazólio (A) e estrutura química do LI (B)	50
Figura 21 – Líquido iônico solúvel em solvente apolar (diclorometano 3:1)	51

Figura 22 – Amostras com agente secante e carvão ativado na solução LI + solvente apolar sob agitação magnética	51
Figura 23 – Filtração por coluna de alumina básica em sistema fechado com argônio	52
Figura 24 – Remoção residual do solvente + água à 100 °C e com pressão reduzida	53
Figura 25 – Processo de recristalização do líquido iônico seco: início (A) e fim (B).....	53
Figura 26 – Processo de dissolução da celulose em líquido iônico.....	54
Figura 27 – Amostras de celulose solúvel antes da centrifugação	55
Figura 28 – Celulose solúvel precipitada após adição do anti-solvente	56
Figura 29 – Filme de celulose recuperada após filtração + secagem	56
Figura 30 – Difratoograma de raios-X das amostras CP e EM com e sem tratamentos	61
Figura 31 – Difratoograma de raios-X da amostra CP isolado (A), aproximação gaussiana para obtenção do valor integrado da área dos picos cristalinos (B) e aproximação gaussiana para obtenção do valor integrado da área total (C).....	65
Figura 32 – Difratoograma de raios-X da amostra CP-LI isolado (A), aproximação gaussiana para obtenção do valor integrado da área dos picos cristalinos para celulose I (B), aproximação gaussiana para obtenção do valor integrado da área total dos picos da celulose I (C), aproximação gaussiana para obtenção do valor integrado da área dos picos cristalinos para celulose II (D) e aproximação gaussiana para obtenção do valor integrado da área total dos picos da celulose II (E)	66
Figura 33 – Difratoograma de raios-X da amostra EM isolado (A), aproximação gaussiana para obtenção do valor integrado da área dos picos cristalinos (B) e aproximação gaussiana para obtenção do valor integrado da área total (C).....	67
Figura 34 – Difratoograma de raios-X da amostra EM-LI isolado (A), aproximação gaussiana para obtenção do valor integrado da área dos picos cristalinos (B) e aproximação gaussiana para obtenção do valor integrado da área total (C).....	68
Figura 35 – Difratoograma de raios-X da amostra EM-ELI isolado (A), aproximação gaussiana para obtenção do valor integrado da área dos picos cristalinos (B) e aproximação gaussiana para obtenção do valor integrado da área total (C).....	69
Figura 36 – Difratoograma de raios-X da amostra EM-EBLI isolado (A), aproximação gaussiana para obtenção do valor integrado da área dos picos cristalinos (B) e aproximação gaussiana para obtenção do valor integrado da área total (C).....	70
Figura 37 – Curvas de TG (A) e DTG (B) das amostras de CP e CP-LI	74
Figura 38 – Curvas de TG (A) e DTG (B) das amostras de EM e EM-LI	75

Figura 39 – Curvas de TG (A) e DTG (B) das amostras de EM e EM-ELI.....	76
Figura 40 – Curvas de TG (A) e DTG (B) das amostras de EM e EM-EBLI.....	77
Figura 41 – Curvas de TG das amostras de CP e EM com e sem tratamentos.....	78
Figura 42 – Curvas de DTG das amostras de CP e EM com e sem tratamentos.....	78
Figura 43 – Espectros de FTIR-ATR para as amostras CP e EM com e sem tratamento	83
Figura 44 – Padrões de ligação de hidrogênio: 7 (A) plano 020 (cadeias descendentes), (B) plano 020 (cadeias superiores) e (C) 110 plano	86
Figura 45 – Espectros de FTIR-ATR para as amostras CP e CP-LI	87
Figura 46 – Espectros de FTIR-ATR para as amostras EM e EM-LI	88
Figura 47 – Espectros de FTIR-ATR para as amostras EM e EM-ELI.....	89
Figura 48 – Espectros de FTIR-ATR para as amostras EM e EM-EBLI	90
Figura 49 – Comparação das amostras EM com e sem tratamento entre as regiões 3800 a 2600 cm^{-1}	91
Figura 50 – Comparação das amostras EM com e sem tratamento entre as regiões 1800 a 1450 cm^{-1}	92
Figura 51 – Comparação das amostras EM com e sem tratamento entre as regiões 1450 a 800 cm^{-1}	93
Figura 52 – Curvas de DLS para as amostras de CP e EM com tratamento	95
Figura 53 – Distribuição de tamanho em triplicata das amostras CP e EM com tratamento ...	97

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição de materiais virgens e resíduos agroindustriais.....	24
Tabela 2 – Comparação dos diferentes tipos de nanocelulose	33
Tabela 3 – Diferentes parâmetros de processos e tipos de carboidratos solúveis em C ₄ MImCl	42
Tabela 4 - Estimativa do índice de cristalinidade por meio do método de Segal.....	63
Tabela 5 – Estimativa do índice de cristalinidade pelos métodos de Ruland, Segal e tamanho do cristalito	71
Tabela 6 - Temperaturas dos picos de cada componente das amostras CP e EM com e sem tratamento	79
Tabela 7 – Temperaturas com 15% de perda de massa e resíduos das amostras CP e EM com e sem tratamento.....	82
Tabela 8 – Bandas de absorção de FTIR atribuídas a CP e EM.....	84
Tabela 9 – Distribuição de tamanhos para as amostras CP e EM com tratamento	98

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Diferentes técnicas de caracterização da nanocelulose	44
--	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

[[C4mim][OAc]	<i>1-butyl-3-methylimidazolium acetate</i>
[AMMorp][OAc]	N-allyl-N-methylmorpholinium acetate
[C2mim][OAc]	<i>1-ethyl-3-methylimidazolium acetate</i>
C ₄ Mim	1- <i>n</i> -butil-3-metilimidazólio
C ₄ MInCl	cloreto de 1- <i>n</i> -butil-3-metilimidazólio
CB	celulose bacteriana
CMM	Centro de Microscopia e Microanálise
CP	celulose comercial
CP-LI	celulose comercial tratada com líquido iônico
C _{rCI}	cristalinidade da celulose I
C _{rCII}	cristalinidade da celulose II
DEMAT	Departamento de Materiais
DLS	espalhamento dinâmico de luz
DMSO	dimetilsulfóxido
DRX	difração de raios-x
DTG	derivada termogravimétrica
ECF	<i>elementar chlorine-free</i>
EDA	<i>electron donor acceptor</i>
EM	palitos de erva-mate

EM-EBLI	palitos de erva-mate tratados com explosão a vapor, branqueamento e líquido iônico
EM-ELI	palitos de erva-mate tratados com explosão a vapor e líquido iônico
EMIMAc	1-ethyl-3-methylimidazolium acetate
EM-LI	palitos de erva-mate tratados com líquido iônico
FTIR	espectro de infravermelho por transformada de Fourier
FWHM	<i>full width at half maximum</i>
GMPC	Grupo de Materiais Poliméricos e Compósitos
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
Ic	índice de cristalinidade
IGEO	Departamento de Geoquímica
IPEA	Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada
LAPOL	Laboratório de Polímeros
LI	líquido iônico
LPII	Laboratório de Pesquisa II
m/m	massa por massa
m/v	massa por volume
MET	microscopia eletrônica de transmissão
MEV	microscopia eletrônica de varredura
MFA	microscopia de força atômica
NCC	nanocristal de celulose

NFC	nanofibra de celulose
PNRS	política nacional de resíduos sólidos
TAPPI	<i>Technical Association of the Pulp and Paper Industry</i>
TCF	<i>totally chlorine-free</i>
TECNOCAT	Laboratório de Processos Tecnológicos e Catálise
TECNOVATES	Parque Científico e Tecnológico do Vale do Taquari
TG	termogravimétrica
TGA	análise termogravimétrica
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
UNIVATES	Universidade do Vale do Taquari

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	OBJETIVOS	20
2.1	OBJETIVO GERAL.....	20
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
3	REFERENCIAL TEÓRICO	21
3.1	RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS	21
3.2	ERVA-MATE	22
3.3	FIBRAS VEGETAIS.....	23
3.4	CELULOSE.....	25
3.4.1	POLIMORFISMO DA CELULOSE.....	27
3.5	HEMICELULOSE	29
3.6	LIGNINA	30
3.7	COMPONENTES MINORITÁRIOS.....	31
3.8	NANOCELULOSE.....	32
3.9	NANOFIBRAS DE CELULOSE	33
3.10	NANOCRISTAIS DE CELULOSE	34
3.11	CELULOSE BACTERIANA	35
3.12	MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE NANOCELULOSE	36
3.13	TRATAMENTO ALCALINO	37
3.14	BRANQUEAMENTO.....	38
3.15	HIDRÓLISE ÁCIDA	39
3.16	LÍQUIDOS IÔNICOS	40
3.17	EXPLOSÃO À VAPOR.....	42
3.18	CARACTERIZAÇÃO DAS NANOFIBRAS	44
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	46
4.1	CELULOSE COMERCIAL	47
4.2	PREPARO E CLASSIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS	47
4.3	TRATAMENTO DOS PALITOS DE ERVA-MATE.....	48
4.3.1	EXPLOSÃO A VAPOR.....	48
4.3.2	BRANQUEAMENTO.....	49
4.3.3	LÍQUIDO IÔNICO	50

4.3.3.1	PURIFICAÇÃO DO LÍQUIDO IÔNICO	50
4.3.3.2	TRATAMENTO COM LÍQUIDO IÔNICO	54
4.3.3.3	RECUPERAÇÃO DO LÍQUIDO IÔNICO	57
4.3.4	ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO	57
4.3.4.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	57
4.3.4.2	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	58
4.3.4.3	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) 58	
4.3.4.4	ESPALHAMENTO DINÂMICO DE LUZ (DLS)	59
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
5.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	60
5.2	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	73
5.3	INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	82
5.4	ESPALHAMENTO DE LUZ DINÂMICO (DLS)	94
	CONCLUSÃO	99
	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	101
	REFERÊNCIAS	102

1 INTRODUÇÃO

Com a crescente preocupação em relação à preservação do meio ambiente e com o advento da necessidade de sustentabilidade, a utilização indiscriminada de recursos de fontes naturais passou a ser uma pauta importante para discussões. A necessidade de integrar debates sociais, econômicos e ambientais leva a estudos que visam à conservação de recursos e a utilização de fontes renováveis que reduzam os impactos causados ao meio ambiente e à economia. Considerar o uso de recursos advindos do meio ambiente gera oportunidades para que estudos relacionados ao emprego de diversos resíduos agroindustriais, como bagaço da cana-de-açúcar, engaço de uva, talo de tabaco, palha de trigo, casca de arroz e palito de erva-mate tenham maior destaque na comunidade acadêmica (PHANTHONG et al., 2018). Materiais, obtidos a partir destas biomassas de baixo custo possibilitam uma alternativa mais sustentável e ecologicamente correta, pois além de sua elevada disponibilidade na natureza, representam uma opção viável para a produção de materiais com maior valor agregado (KUNAVÉR; ANŽLOVAR; ŽAGAR, 2016; MONDAL, 2017).

A erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hill.) é uma planta subtropical, comumente encontrada na América do Sul, em especial em países como Paraguai, Argentina e Brasil. É largamente difundida nestas regiões através de uma bebida popularmente conhecida no Brasil como chimarrão, consumida a partir do extrato de folhas secas imersas em água quente. Apresenta ainda outras características destacadas, possuindo propriedades antioxidantes, diuréticas, anti-inflamatórias e medicinais (ARRIETA et al., 2018; DELADINO et al., 2013). De acordo com o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2020), a produção de erva-mate no Brasil no ano de 2018 foi de aproximadamente 393 mil toneladas. Ao longo do processo de beneficiamento das folhas da planta, o resíduo de palito de erva-mate, comumente utilizado como adubo, pode ser queimado em caldeiras para geração de energia ou, ainda, na produção de carvão vegetal, sendo gerado em quantidades que representam até 2% em massa da produção (GONÇALVES; GUERREIRO; BIANCHI, 2007; LOURENÇO et al., 2001). Segundo Dahlem et al. (2019) os palitos de erva-mate são constituídos por aproximadamente 30-40% de celulose, 20-25% de hemicelulose e 25-30% de lignina.

Caracterizado como um dos polímeros naturais mais abundantes, a celulose é renovável e biodegradável, obtida por meio de várias fontes diversificadas (madeira, algodão, cânhamo, palhas, bagaço de cana-de-açúcar, resíduos agroindustriais, entre outros materiais vegetais),

apresentando vasta utilização em indústrias têxtil, farmacêutica, alimentícia, de papel, entre outras (LI et al., 2012). Composta por propriedades físicas e mecânicas notáveis, a celulose caracteriza-se por estruturas cristalinas e amorfas. A região amorfa contribui na flexibilidade da fibra, enquanto que a região cristalina garante rigidez e resistência ao material (MISHRA et al., 2018; PHANTHONG et al., 2016, 2018).

Da celulose pode-se obter a nanocelulose, material que ganha cada vez mais destaque devido suas características como rigidez, cristalinidade, espessura e comprimento quando comparada às fibras convencionais. Nanocelulose são partículas de celulose que possuem pelo menos uma de suas dimensões menores ou iguais a 100 nm, gerando um grande interesse em diversas aplicações, devido às suas excelentes propriedades mecânicas, químicas e ópticas (ABITBOL et al., 2016). Estas partículas podem ser divididas em três grupos, a partir da forma como são obtidas, apresentando características e propriedades distintas. A nanofibra de celulose (NFC) é normalmente obtida via tratamentos mecânicos, químicos ou químico-mecânicos, já os nanocristais de celulose (NCC) decorrem de hidrólises químicas e a celulose bacteriana (CB) é obtida por meio de microrganismos específicos (KLEMM et al., 2018; NECHYPORCHUK; BELGACEM; BRAS, 2016).

Diversos pré-tratamentos podem ser utilizados para obtenção da nanocelulose, sejam eles químicos ou mecânicos. As técnicas de moagem mecânica, explosão a vapor e a homogeneização por alta pressão classificam-se como processos mecânicos na obtenção de nanocelulose, assim como existem os pré-tratamentos alcalinos, ácidos e por hidrólises enzimáticas, sendo estes alguns processos químicos comumente utilizados. Além destes, existe o pré-tratamento com líquidos iônicos (LI), que vem se destacando nos últimos anos na obtenção de nanocelulose, sendo conhecidos como “solventes verdes” (ABRAHAM et al., 2011; CHERIAN et al., 2010; (MISHRA et al., 2018; SILVA, 2013). Esta utilização combinada de métodos mecânicos e químicos visa diminuir a quantidade de energia empregada em processos mecânicos, tornando a obtenção da nanocelulose mais viável economicamente (KLEMM et al., 2018; MISHRA; SABU; TIWARI, 2018).

Neste sentido, este trabalho tem o intuito de avaliar diferentes métodos de obtenção de nanocelulose a partir de um resíduo agroindustrial, utilizando como matéria-prima os palitos da erva-mate, especialmente por sua vasta disponibilidade na região sul do Brasil. A extração de nanocelulose será avaliada por meio de processos químicos, como branqueamento e uso de LI, bem como por processos mecânicos, como explosão a vapor.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a influência do tratamento com líquido iônico associado a diferentes métodos de obtenção de nanocelulose, utilizando como matéria-prima resíduos de palitos de erva-mate provenientes da região sul do Brasil.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os seguintes objetivos específicos foram estabelecidos para que o objetivo geral seja atingido:

- Implementar um método de purificação do LI cloreto de 1-n-butil-3-metilimidazólio para utilização nos tratamentos das fibras de erva-mate
- Avaliar a utilização do tratamento químico somente com LI nas fibras de erva-mate;
- Avaliar a utilização do LI associado aos métodos de explosão a vapor e branqueamento na modificação da fibra;
- Comparar os métodos de obtenção avaliados utilizando como base uma amostra de celulose comercial
- Analisar os processos aplicados a fim de verificar suas eficácias na obtenção de nanofibras ou nanocristais de celulose

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS

A preocupação com questões ambientais vem se destacando junto às pautas sociais à medida que a dependência em recursos provenientes do petróleo assume níveis cada vez maiores. A crescente necessidade de utilização de recursos menos agressivos ao meio ambiente cria oportunidades para que resíduos de baixo custo, geralmente produzidos em larga escala, possam ser usados, como é o caso dos resíduos lignocelulósicos (PHANTHONG *et al.*, 2018).

Resíduos lignocelulósicos são materiais fibrosos constituídos, essencialmente, por celulose, hemicelulose e lignina em uma estrutura estável. Também podem ser denominados de resíduos agroindustriais compostos constituídos basicamente por fibras produzidas em altas quantidades que, muitas vezes, são pouco aproveitadas e acabam sendo descartadas de forma inadequada no meio ambiente. De acordo com Sinclair *et al.* (2018), a produção mundial deste tipo de resíduo é de aproximadamente 10^{10} a 10^{11} toneladas métricas por ano. Dentre estes resíduos, encontram-se o bagaço da cana-de-açúcar, engaço de uva, talo de tabaco, palha de trigo, casca de arroz, palito de erva-mate, entre outros. Entretanto, apenas 6% aproximadamente desse material é reaproveitado pela indústria (PHANTHONG *et al.*, 2018).

Destacando-se por sua grande produção agrícola, o agronegócio brasileiro é o maior responsável pela geração destes resíduos agroindustriais. Porém, conforme o relatório do Instituto de Pesquisa Econômica e Aplicada (IPEA) acerca do Plano Nacional de Resíduos Sólidos, previsto na Lei nº 12.305/2010, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), é difícil realizar uma estimativa acerca dos resíduos gerados em atividades de cultivo, uma vez que não são encontrados dados consistentes para a quantificação desta produção (IPEA, 2012).

Alguns estudos apontam quantidades geradas de alguns destes resíduos, como na pesquisa de Nunes *et al.* (2013) acerca do bagaço de cana-de-açúcar. Extraído a partir da trituração da cana-de-açúcar, foram gerados, durante a safra de 2010/2011, cerca de 208 milhões de toneladas de bagaço de cana. Já na vitivinicultura, conforme Portinho (2016), estima-se que a cada quilograma de uva processada apenas no Rio Grande do Sul, cerca de 60 g de engaço são gerados. Ainda, na produção de erva-mate geram-se cerca de 5 toneladas de resíduos/hectare, que normalmente são usados como adubo ou então descartados por falta de

utilização. Todos estes materiais lignocelulósicos representam oportunidades ao mercado (ABRAHAM *et al.*, 2011), quando utilizados na geração de produtos com maior valor agregado, como é o caso da celulose ou da nanocelulose (PAGLIOSA, 2009; SINDIMATE, 2013).

3.2 ERVA-MATE

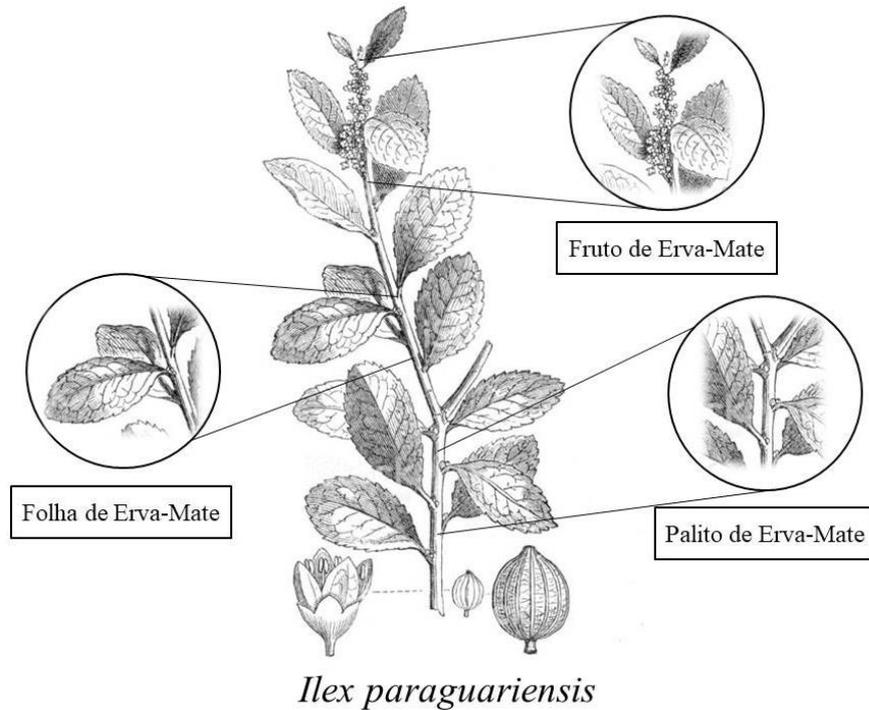
A erva-mate foi classificada pela primeira vez no século XIX pelo viajante e pesquisador francês Auguste de Saint-Hilaire (1779-1853), de acordo com os critérios da botânica. É integrante da família *Aquifoliaceae* e pertence ao gênero *Ilex*, sendo que a planta floresce no mês de outubro e frutifica entre os meses de janeiro e abril (LORENZI, 1992). Com uma ocorrência endêmica, ou seja, advinda de uma existência silvestre exclusiva da região florestal do sul da América, concentra-se na área que corresponde aos estados brasileiros do Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná e Mato Grosso do Sul, à província de Misiones na Argentina e ao leste do Paraguai (GERHARDT, 2012).

O cultivo de erva-mate, de acordo com a Embrapa (2018), é de grande relevância especialmente como instrumento de inclusão. A ideia do plantio da espécie teria aumentado a necessidade de se desenvolver técnicas silviculturais e de tecnologia voltadas ao setor ervateiro, fomentando o desenvolvimento de pequenas e médias propriedades rurais. De acordo com Chechi e Schultz (2016), o mercado de erva-mate tem se concentrado no sul do país, fazendo com que o Rio Grande do Sul se destaque como segundo maior estado na questão de produção e consumo, atrás apenas do Paraná, detendo aproximadamente 49,05% da produção nacional, com uma parcela de 43,6% de seu consumo, com 70% da área colhida se concentrando em apenas 10 municípios no estado (IBGE, 2017). Em 2018, a produção brasileira de erva-mate foi de 393 mil toneladas (IBGE, 2019).

Enquanto que os estados do Paraná e Santa Catarina possuem produções que visam o mercado externo, atendendo a demanda de exportações, o Rio Grande do Sul produz quase que exclusivamente para consumo interno, apresentando seis polos ervateiros: Planalto Missões, Alto Uruguai, Nordeste Gaúcho, Alto Taquari, Vale do Taquari e Canguçu (CHECHI; SCHULTZ, 2016). Desta produção, são gerados resíduos que apresentam poucas pesquisas acerca de suas utilizações. De acordo com Pagliosa (2009), a produção de erva-mate pode produzir aproximadamente 5 toneladas de resíduos sólidos por hectare, constituído basicamente de ramos. Correspondendo a uma parte considerável da planta, este tipo de resíduo pode, além

de conter substâncias benéficas à saúde, apresentar-se como uma excelente fonte de matéria-prima (MEDADRO; MOSELE, 2004). A Figura 1 caracteriza a planta de erva-mate, apresentando o fruto, a folha e o palito.

Figura 1 – Representação da planta de erva-mate (*Ilex paraguariensis*)



Fonte: Adaptado do Google Imagens (2018).

3.3 FIBRAS VEGETAIS

As fibras naturais classificam-se conforme sua fonte de extração, podendo ser apresentadas como fibras animais, vegetais ou minerais. Conforme Marinelli et al. (2008), o grande destaque na utilização de fibras vegetais se dá em razão da vasta variedade de plantas disponíveis na biodiversidade. As fibras vegetais, também denominadas de fibras lignocelulósicas, são um recurso com grande diversidade e ampla aplicação na indústria, desde fibras para tecidos até reforço em matrizes poliméricas. Quando comparadas às fibras sintéticas, destacam-se por possuírem várias vantagens como baixo custo, biodegradabilidade, flexibilidade durante o processo de fabricação, elasticidade, abundância, entre outras (VIEIRA, 2015).

De acordo com Vieira (2015) as fibras vegetais são classificadas por sua composição química, sendo constituídas essencialmente por celulose, hemicelulose e lignina, com a presença de cadeias poliméricas que podem ser longas, como a celulose, ou curtas, como a lignina. Podem possuir ainda compostos inorgânicos, pectinas, resinas, gorduras e outros componentes em menores quantidades (ZANON, 2016). A concentração destes elementos pode variar de acordo com o tipo de fibra e local, fazendo com que algumas fibras contenham altos teores de lignina e hemicelulose, dificultando o acesso à celulose e conseqüentemente apresentando baixo rendimento em sua separação.

As fibras vegetais constituem-se de células individuais compostas por microfibrilas dispostas em camadas com diferentes espessuras e ângulos. Cada fibra lignocelulósica apresenta uma estrutura de camada complexa que se constitui de uma parede primária fina envolvendo uma parede secundária. As microfibrilas dispõem-se em diâmetros de 10 a 30 nm e resultam do empacotamento de 30 a 100 cadeias de celulosas estendidas (COUTTS, 1990; ZANON, 2016). A Tabela 1, proposta por Chin et al. (2018), apresenta a composição de algumas destas fibras, e a Figura 2 mostra uma representação da organização morfológica de uma fibra vegetal.

Tabela 1 – Composição de materiais virgens e resíduos agroindustriais.

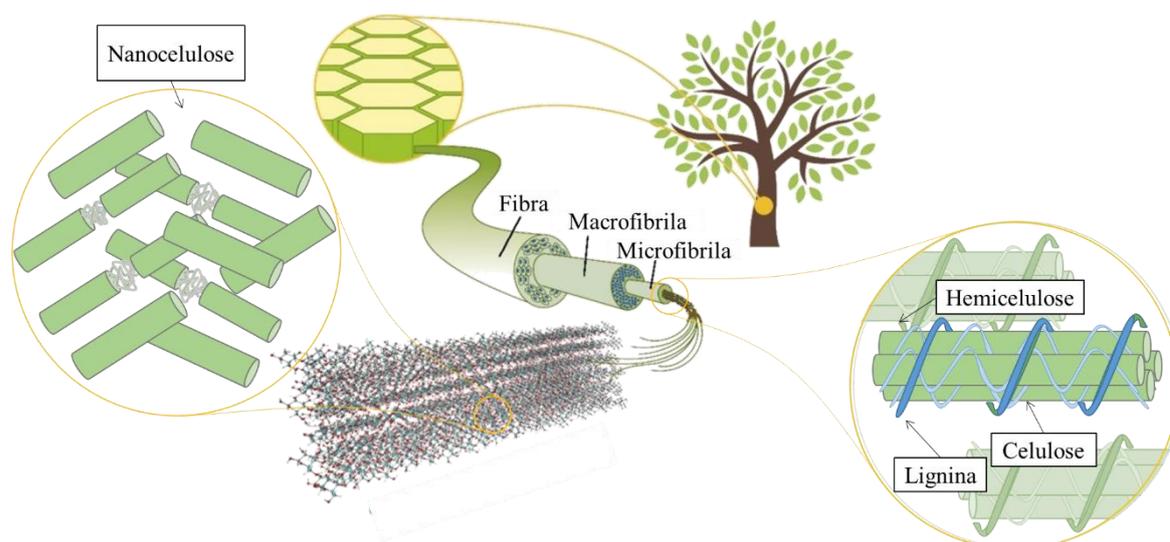
Classificação Agronômica	Fontes	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)
Alimentos cultivados	Casca de cevada	34	36	19
	Palha de cevada	36–43	24–33	6,3–9,8
	Casca de banana	13	15	14
	Espiga de milho	32–45	35–40	6,7–15
	Fibra de coco	32–43	10–20	43–49
	Caule de milho	35	25	35
	Palha de milho	35–40	21–25	11–19
	Polpa de café	34–37	44–48	16–19
	Palha de arroz	29–35	23–26	17–19
	Casca de arroz	29–36	12–29	15–20
	Palha de trigo	30	50	15
	Bagaço da cana-de-açúcar	40	30	20
	Palha de aveia	31–35	20–26	10–15
	Palha de sorgo	32–35	24–27	15–21

(continuação)

Classificação Agronômica	Fontes	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)
Fibras cultivadas	Bambu	49–50	18–20	23
	Algodão	85–95	5–15	0–1
	Caule de algodão	31	11	30
	Linho	63–71	12–21	2–3
	Juta	71	14	13
	Rami	76	17	1
Materiais virgens	Eucalipto	45–51	11–18	29
	Madeira macia	40–44	25–29	25–31
	Madeira dura	43–47	25–35	16–24

Fonte: Adaptado de Chin et al. (2018).

Figura 2 – Modelo estrutural de uma fibra vegetal e seus constituintes



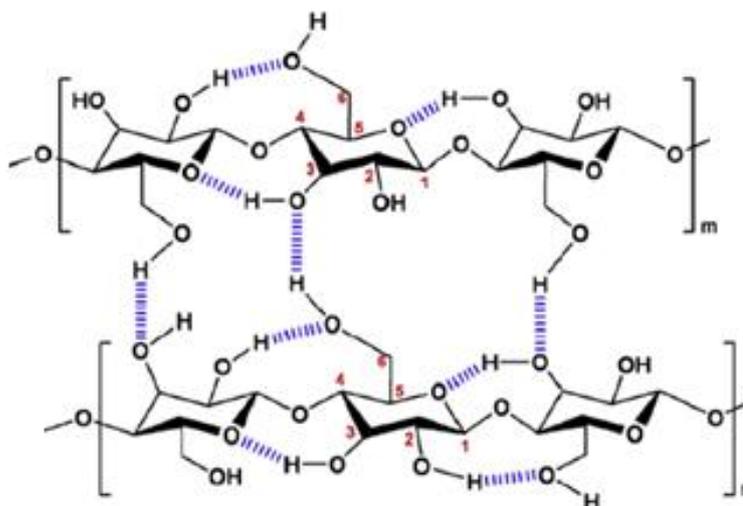
Fonte: Adaptado de Klemm et al., 2018.

3.4 CELULOSE

Polímero natural mais abundante da Terra, a celulose é um material renovável, biodegradável e não-tóxico de grande importância pela possibilidade de servir como substituto a materiais derivados do petróleo. Segundo Agrawal *et al.* (2000), possui uma estrutura linear ou fibrosa com alta massa molar, denominada de homopolissacarídeo semicristalino linear, apresentando uma cadeia longa constituída por 7.000 a 15.000 ligações glicosídicas (β -D-glucose). Sendo que seus grupos hidroxila formam ligações de hidrogênio intra e intermoleculares que determinam a estabilidade tridimensional da molécula. É encontrada em

vegetais através de fibrilas elementares, integradas a unidades maiores de microfibrilas que compõe a fibra. Essas microfibrilas de celulose, por sua vez, são imersas em uma matriz envolta por hemicelulose e lignina ou pectina, garantindo suporte estrutural para as plantas (DEEPA *et al.*, 2011; GONÇALVES, 2016; VIEIRA, 2018). A Figura 3 apresenta a estrutura química da celulose.

Figura 3 – Representação da estrutura química da celulose

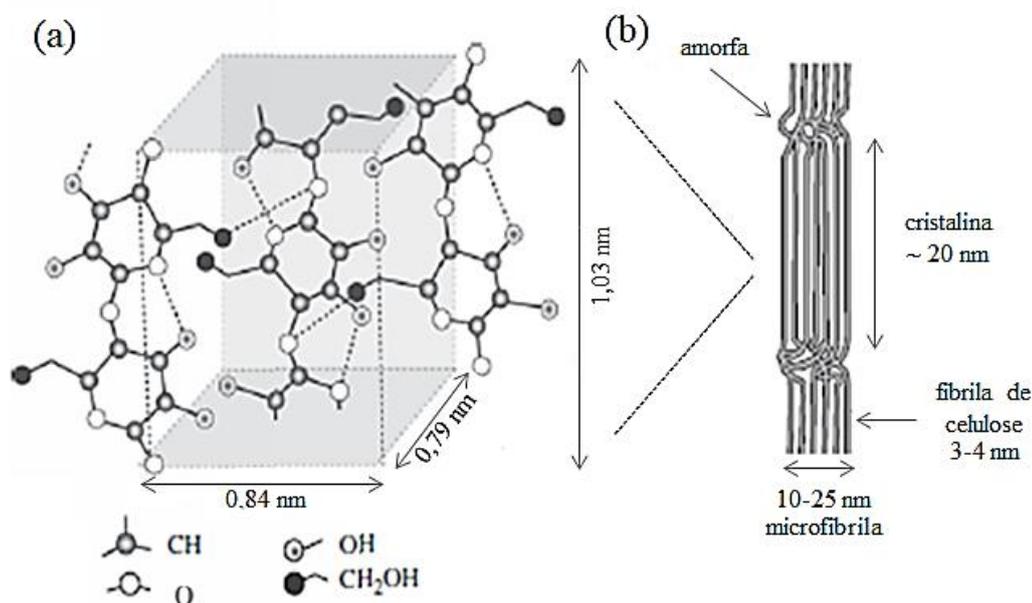


Fonte: Adaptado de Gonçalves (2016).

A celulose sem tratamento, ou seja, aquela encontrada na natureza, também denominada de celulose I, é formada por diversas cadeias nomeadas de microfibrilas, dispostas em diferentes níveis de orientação. Há, ainda, outros três tipos diferentes de polimorfos de celulose, a celulose II, III e IV (LAVORATTI, 2015). A celulose II é a celulose regenerada, obtida por meio de mercerização com hidróxido de sódio, sendo considerada a forma mais estável e cristalina. A celulose III subdivide-se em III1 e III2, obtidas através do tratamento da celulose I e II com amônia. A celulose IV, por fim, surge a partir da modificação da celulose III (ABDUL KHALIL *et al.*, 2014).

Conforme Carneiro (2013), a celulose cristalina é estruturada em cadeias orientadas de forma paralela com domínios moleculares organizados, enquanto que a celulose amorfa se caracteriza pelas regiões que possuem menor organização das moléculas. A Figura 4 mostra a estrutura das cadeias da celulose e como estão distribuídos seus domínios moleculares.

Figura 4 – Representação esquemática das ligações de glicose na celulose (a) e fibrilas de celulose, com regiões cristalina e amorfa (b).



Fonte: Adaptado de Gonçalves (2016).

A celulose amorfa apresenta maior suscetibilidade às reações de degradação e, em geral, é mais atacada pelos solventes que a celulose cristalina (SILVA, 2008).

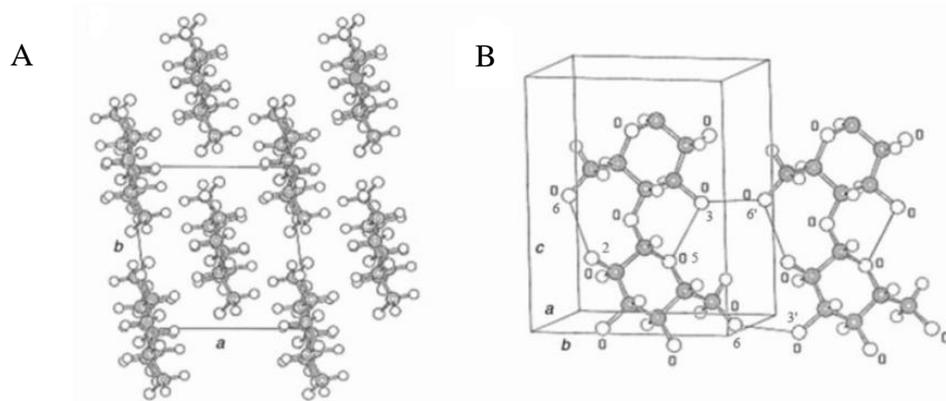
3.4.1 Polimorfismo da Celulose

Nas regiões cristalinas da celulose, é possível encontrar um arranjo geométrico que se repete ao longo dos eixos principais da estrutura cristalina, eixos estes chamados de eixos cristalográficos. Este arranjo geométrico recebe o nome de célula unitária, que apresenta dimensões bem definidas. No caso da celulose, não há uma dimensão única para esta célula, apresentando, assim, seis formas polimórficas: a celulose I (nativa), II, III_I, III_{II}, IV_I e IV_{II} (MARTINS, 2016).

A estrutura cristalina da celulose I pode ser descrita, conforme Martins (2016), como uma célula unitária monocíclica que apresenta duas cadeias de celulose em uma orientação paralela. Ela está presente em duas formas cristalinas diferentes: I_α e I_β. A Figura 5 (A) corresponde à representação esquemática da estrutura cristalina da celulose I_β, e a Figura 5 (B) representa as cadeias centrais de uma célula unitária; duas ligações de hidrogênio

intramoleculares, O(2)H–O(6) e O(3)H–O(5), que enrijecem a cadeia, e duas ligações de hidrogênio intermoleculares do tipo O(3)–O(6')H e O(3')–O(6)H podem ser observadas.

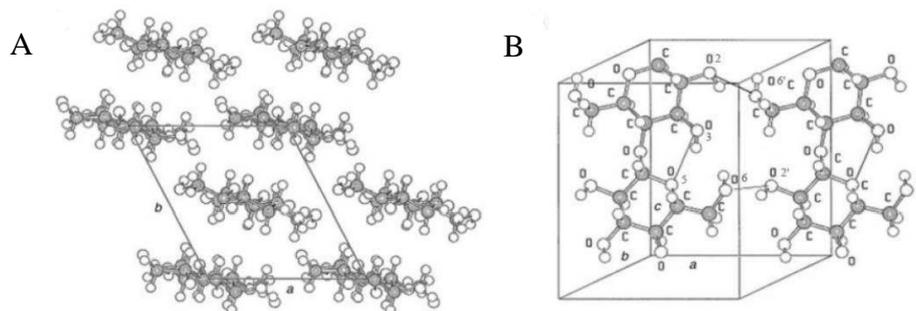
Figura 5 – Celulose I_β, onde: A) representação esquemática da estrutura cristalina da celulose I_β e B) projeção da célula unitária para o plano de difração (100)



Fonte: Martins (2016).

Com relação à celulose II, do tipo regenerada e mercerizada, cristaliza na mesma célula unitária monocíclica, “que requer cada unidade de anidroglicose para satisfazer o empacotamento antiparalelo das cadeias” (MARTINS, 2016). Pode-se observar, na Figura 6, a representação esquemática da estrutura cristalina da celulose II, onde: 6 (A) é a projeção da célula unitária, e 6 (B) apresenta as cadeias centrais de uma célula unitária, mostrando a ligação do hidrogênio intramolecular, O(3)H–O(5), que enrijece a cadeia da celulose II com relação à I_β e as duas ligações de hidrogênio intramoleculares do tipo O(2)–O(6')H e O(2')–O(6)H.

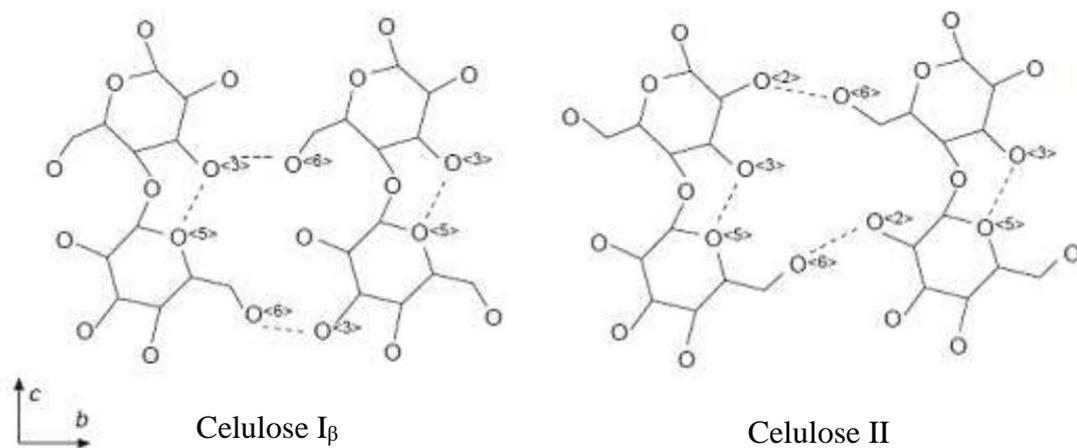
Figura 6 – Celulose II, onde: A) projeção da célula unitária e B) projeção da célula unitária para o plano de difração (100)



Fonte: Martins (2016).

A estabilidade que pode ser observada na celulose II com relação à celulose I se deve à extensa rede de ligações de hidrogênio. Estas ligações podem ser classificadas como intraplanos ou interplanos, o que acaba contribuindo mais significativamente na estabilidade da celulose II (MARTINS, 2016). As principais diferenças entre as celuloses tipo I e II está nas posições das ligações de hidrogênio intermoleculares das células de celulose adjacente, conforme demonstra a Figura 7.

Figura 7 – Diferença entre a celulose tipo I β e celulose II de acordo com o padrão de ligações de hidrogênio



Fonte: Martins (2016).

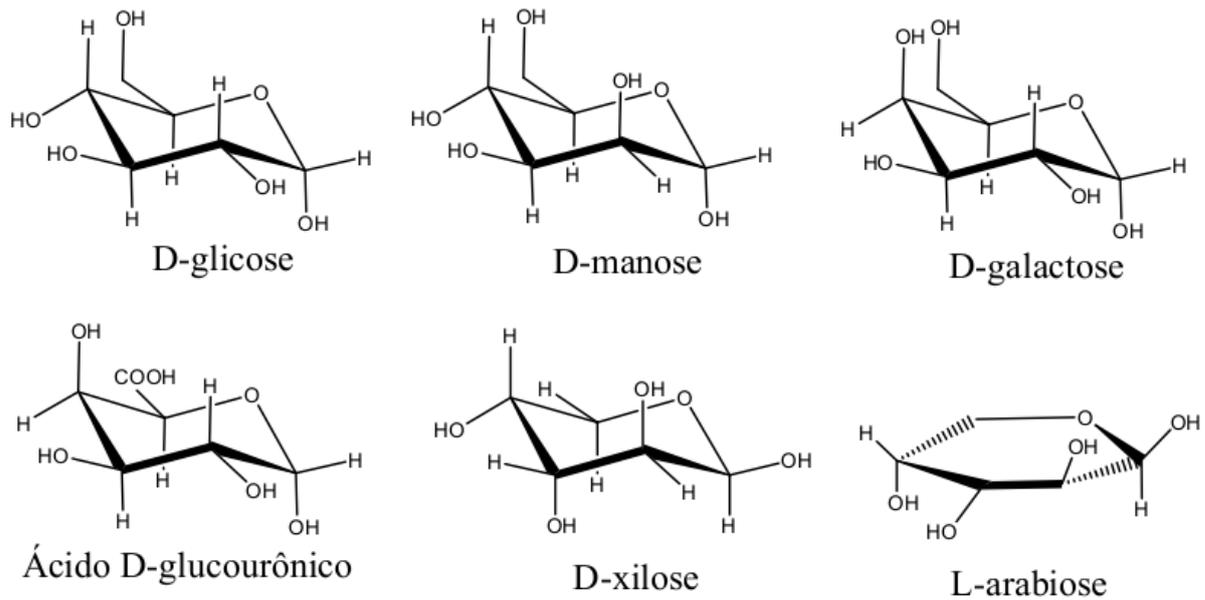
3.5 HEMICELULOSE

Assim como a celulose, a hemicelulose também é um polissacarídeo. Entretanto, apresenta uma estrutura amorfa ramificada com baixa massa molar e baixo grau de polimerização (50 - 300) quando comparada à celulose. Conforme John et al. (2008), a hemicelulose pode ser definida como um grupo de polissacarídeos composto por vários tipos de açúcares. Apresenta diferentes monossacarídeos em sua composição, como as pentoses D-xilose e L-arabinose e as hexoses D-manose, D-galactose, D-glicose e o ácido D-glucourônio, apresentando maior proporção de galactoglucomanas em madeiras moles e maior proporção de xilanas em madeiras duras (CARNEIRO, 2013; VIEIRA, 2018).

A hemicelulose é bastante hidrofílica por possuir um perfil amorfo e pelas combinações de açúcares, oferecendo, assim, facilidade na degradação se comparada à celulose, além de possuir alta solubilidade em água. De acordo com Zanon (2016), materiais lignocelulósicos

apresentam a hemicelulose intercalada às microfibrilas de celulose, o que confere elasticidade ao material, impedindo o contato entre as microfibrilas (SILVA, 2009). A Figura 8 mostra as estruturas químicas comumente encontradas na hemicelulose.

Figura 8 – Estruturas químicas comumente encontradas na hemicelulose

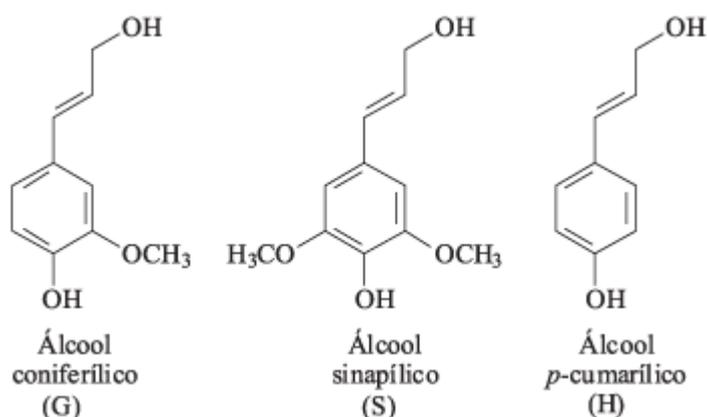


Fonte: Peacock (2000).

3.6 LIGNINA

Preenchendo os espaços na parede celular entre a celulose e a hemicelulose, a lignina é o que garante a sustentação e a resistência da parede celular à degradação, servindo como um agente permanente de ligação entre as células, criando uma estrutura que é resistente a impactos, compressões e dobras (FORTUNATI et al., 2016). Gonçalves (2016) define lignina como um polímero hidrofóbico e amorfo que é constituído por unidades de fenil-propano e pelas ligações de C-C e C-O, com importante atuação no transporte de água, nutrientes e metabólitos por meio dos tecidos condutores da planta. É um polímero natural gerado a partir da polimerização oxidativa de três precursores primários: álcool trans-conífero; álcool trans-sinapílico e álcool trans-para-cumárico (TUZZIN, 2015), conforme apresentado na Figura 9.

Figura 9 – Estruturas dos componentes precursores da lignina



Fonte: Adaptado de Peacock (2000).

Associada, geralmente, à hemicelulose através de interações físicas e ligações covalentes, a lignina não possui uma estrutura química definida. Em madeiras moles compõem-se, basicamente, por unidades de guaiacil (lignina G). Já na madeira dura, contém unidades semelhantes de siringila e lignina G (GONÇALVES, 2016).

3.7 COMPONENTES MINORITÁRIOS

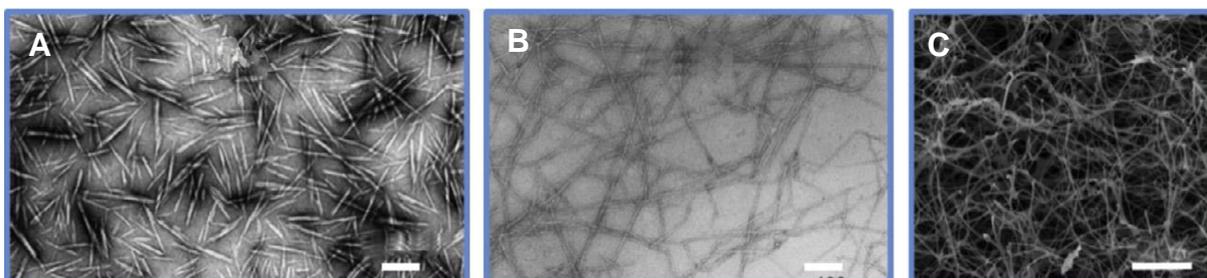
Assim como a celulose, a hemicelulose e a lignina, existem outros componentes presentes nas plantas em menores quantidades. Incluem-se neste grupo os mais diversos compostos orgânicos resultantes de condições genéticas e ecológicas, divididos em duas classes: extrativos e não-extrativos. Os extrativos são substâncias extraíveis de uma diversidade de solventes, como orgânicos ou até mesmo a água, responsáveis por algumas características das plantas, como o cheiro, a cor e a resistência natural. Sua qualidade e quantidade variam de acordo com a espécie. Os extrativos mais comuns são as graxas, as ceras e as pectinas. Dentre as substâncias não-extrativas, encontram-se alguns compostos inorgânicos (D'ALMEIDA, 1988; TUZZIN, 2015; VIEIRA, 2018).

3.8 NANOCELULOSE

Compreende-se por nanocelulose a parte dos materiais lignocelulósicos que engloba as celuloses cristalina e amorfa em uma escala nanométrica, ou seja, menor ou igual a 100 nm. Visto como um tema amplo e recente, o interesse na obtenção de fibras de origem vegetal em escala nanométrica tem crescido nos últimos anos, levando-se em conta necessidades como a redução de impactos ambientais, utilização de matéria-prima em abundância, viabilidade econômica e uso como compostos resistentes que possam ser aplicados como materiais de reforço em compósitos poliméricos. Este material vem se destacando por possuir características interessantes como maior rigidez, maior cristalinidade, menor espessura e menor comprimento quando comparada às fibras convencionais de celulose, além de possuir um apelo sustentável por sua obtenção poder advir de resíduos agrícolas (SORRENTINO; GORRASI; VITTORIA, 2017; KLEMM et al., 2018; VIEIRA, 2018).

A nanocelulose pode ser obtida por meio de métodos químicos, físicos e biológicos (VIEIRA, 2018). A primeira tentativa de extração de nanocelulose ocorreu em 1983, a partir da madeira, fazendo uso de homogeneização de alta pressão. A aplicação da nanocelulose varia desde a indústria farmacêutica até a produção de compósitos (KHALIL et al., 2012). A nanocelulose pode ainda variar de tamanho dependendo da matéria-prima e das condições da hidrólise, contudo sua utilização visa desenvolver materiais mais leves, resistentes e biodegradáveis (DAHLEM JÚNIOR et al., 2015). Ao obter-se a nanocelulose, pode-se dividi-la em duas classes: nanofibras de celulose (NFC) e nanocristais de celulose (NCC). As nanofibras se caracterizam por seu perfil longo e flexível, formadas por regiões amorfas e cristalinas, e os nanocristais apresentam cristalinidade elevada em relação às nanofibras. A celulose bacteriana (CB), obtida por meio de microrganismos específicos, também é considerada como nanocelulose (BRINCHI et al., 2013; ZANON, 2016). A Figura 10 apresenta imagens de microscopia eletrônica dos três tipos de nanocelulose.

Figura 10 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de NCC (A) e NFC (B) e imagem do microscópio eletrônico de varredura de CB (C)



Fonte: Adaptado de Peacock (2000)

A Tabela 2 mostra diferentes características físicas e de estrutura cristalina entre as nanofibras de celulose (NFC), nanocristais de celulose (NCC) e a celulose bacteriana (CB).

Tabela 2 – Comparação dos diferentes tipos de nanocelulose

Tipo de nanocelulose	Comprimento	Diâmetro	Grau de polimerização	Estrutura cristalina
Nanofibra de celulose (NFC)	0,1-2 μm	5-60 nm	≥ 500	Menor grau de cristalinidade
Nanocristais de celulose (NCC)	100-250 nm	5-70 nm	500-15000	Médio grau de cristalinidade
Celulose bacteriana (CB)	Diferentes tipos de redes de nanofibra	20-100 nm	4000-10000	Maior grau de cristalinidade

Fonte: Adaptado de Klemm et al. (2018).

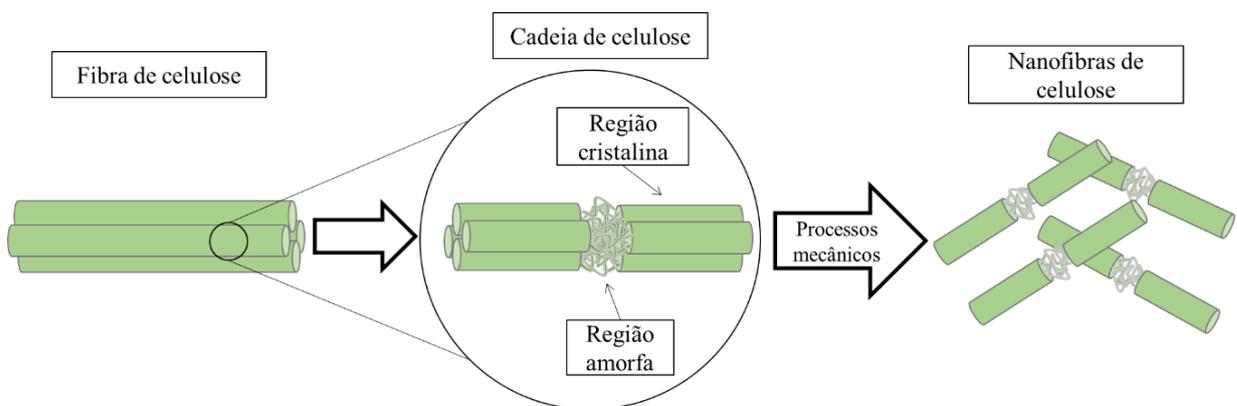
3.9 NANOFIBRAS DE CELULOSE

Introduzida como um novo material celulósico por Turbak, Snyder e Sandberg (1983) e Herrick et al. (1983), a nanofibra de celulose (NFC) é formada por uma série de combinações das cadeias de celulose, com um perfil longo e flexível, apresentando domínios cristalinos e amorfos (PEREIRA, 2014). Dependendo das condições de processamento, as fibras de celulose podem ser desintegradas, gerando NFC. Foram obtidas pioneiramente através de uma pasta celulósica mediante utilização de processos homogeneizadores de alta pressão, produzindo redes fortemente emaranhadas de nanofibras com o aspecto de uma polpa gelatinosa.

Normalmente, a NFC apresenta um diâmetro de 5 a 50 nm e um comprimento de alguns nanômetros (TUZZIN, 2015; NECHYPORCHUK; BELGACEM; BRAS, 2016).

A NFC pode ser extraída por meio de três processos distintos, sendo eles (I) tratamentos mecânicos, como a homogeneização e a moagem; (II) tratamentos químicos e, ainda, (III) a combinação entre tratamentos químicos e mecânicos (ABITBOL, 2016). Entretanto, conforme Tuzzin (2015) os métodos mecânicos são mais comumente empregados para a obtenção de NFC, conforme apresentado na Figura 11.

Figura 11 – Representação das etapas para obtenção de NFC via processos mecânicos



Fonte: Adaptado de Peacock (2000).

3.10 NANOCRISTAIS DE CELULOSE

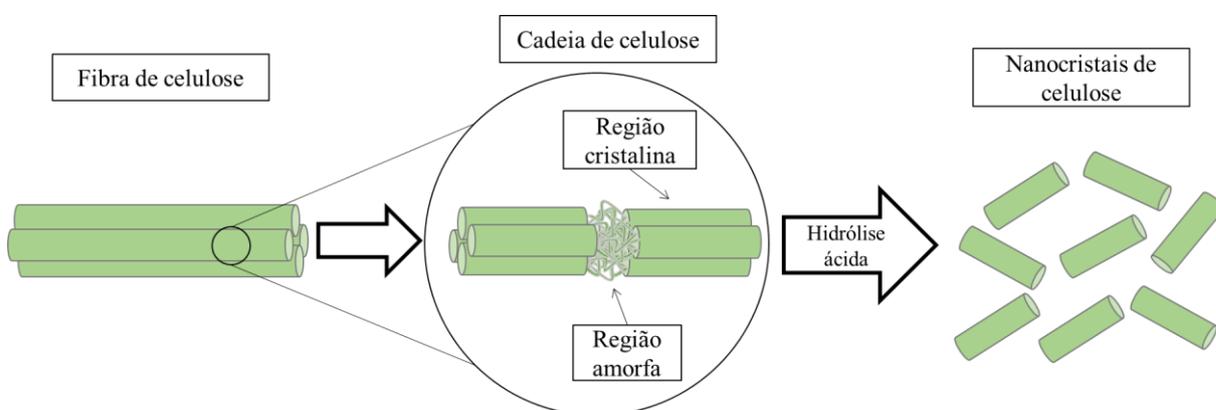
Na década de 1990, a investigação no tocante ao isolamento de cristais de celulose ressurgiu como consequência do interesse na aplicação destes cristais como um reforço para matrizes poliméricas, atendendo à necessidade de geração de compósitos que possuíssem melhores propriedades mecânicas e que produzissem materiais menos agressivos ao meio ambiente. Nanocristais de celulose (NCC), ou ainda celulose nanocristalina, cristalitos ou *whiskers* foram produzidos pela primeira vez por Rånby (1949), por meio da utilização de hidrólise ácida em fibras de celulose dispersas em água (KLEMM et al., 2011; TAIPINA, 2012; NECHYPORCHUK; BELGACEM; BRAS, 2016).

Possuindo um diâmetro usual de 3-35 nm e um comprimento de 200-500 nm, NCC apresentam alta rigidez e resistência mecânica e baixa densidade quando comparados a outras cargas mais comumente utilizadas. Usualmente, apresentam uma forma de agulha, tendo sua morfologia dependente da fonte de celulose de onde são extraídos. De acordo com Taipina

(2012), diferentes condições de tratamento alcalino anterior à hidrólise ácida não afetam o tamanho dos NCC (ABITBOL et al., 2016; NECHYPORCHUK; BELGACEM; BRAS, 2016).

De acordo com Abitbol et al. (2016), o principal método para a obtenção de NCC ocorre via tratamentos químicos, onde se utilizam ácidos fortes, por meio de hidrólise ácida/técnicas controladas pelo calor, onde o ácido sulfúrico é o mais utilizado. Nestas condições, obtém-se geralmente cristais com dimensões dependentes da fonte. Advindos de origem vegetal, podem ter um diâmetro de 5-20 nm e com comprimento de 100-500 nm. A Figura 12 demonstra as etapas para obtenção de NCC.

Figura 12 – Representação das etapas para obtenção de NCC via hidrólise ácida



Fonte: Adaptado de Peacock (2000).

3.11 CELULOSE BACTERIANA

A celulose bacteriana (CB) ou microbiana é um polímero linear de glicose, altamente cristalino, biossintetizado por microrganismos como *Glucanacetobacter*, *Agrobacterium*, *Rhizobium*, *Sarcina*, *Alcaligenes*, entre outros, sendo a *Glucanacetobacter xylinum* o mais eficiente dentre os microrganismos. Seu processo de produção é classificado, segundo Lavoratti (2015) como “*bottom-up*”, pois a celulose, nesse caso, é sintetizada a partir de pequenas unidades, formando as fibrilas na escala nanométrica. A CB pode formar-se num diâmetro que compreende entre 20-100 nm e um comprimento de mais de 2 μm (KLEMM et al., 2011; ABITBOL et al., 2016).

Possuindo alta cristalinidade e com uma composição química semelhante à celulose vegetal, a CB possui boa resistência à tração, elasticidade, durabilidade, elevada capacidade de absorção e retenção de água, além de ser biodegradável, não tóxica, não alergênica e

biocompatível¹ (JONAS; FARAH, 1998; KLEMM et al., 2011). As principais utilizações para a CB abrangem os segmentos de biomateriais, como enxertos vasculares e implantes cartilagosos e na produção de materiais resistentes e sustentáveis. Contudo, conforme Lavoratti (2015), na área de compósitos poliméricos a utilização de CB é limitada, especialmente pelo alto custo e o baixo rendimento na produção, sendo de aproximadamente 0,38 g/L·h.

3.12 MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE NANOCELULOSE

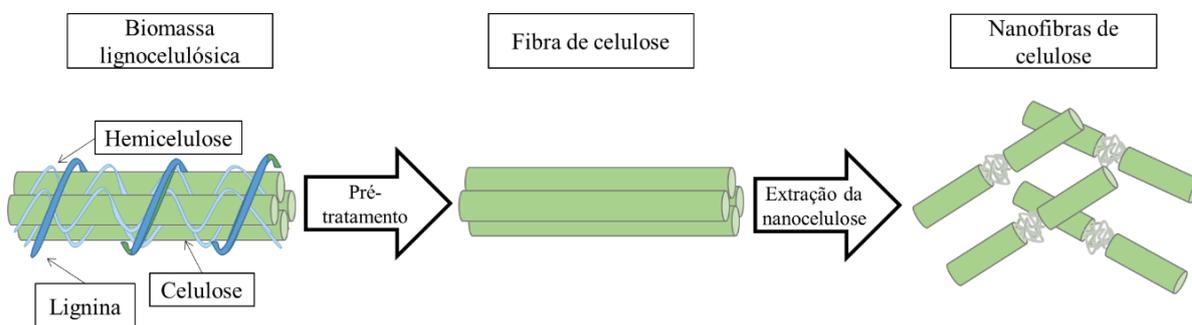
Desde 1920, vários estudos têm procurado desenvolver técnicas e aprimorá-las a fim de extrair nanocelulose de materiais lignocelulósicos. Os vários métodos de extração desenvolvidos ao longo dos anos garantiram os diferentes tipos e propriedades de nanocelulose obtidas (KHALIL et al., 2014). A extração ocorre pela combinação de diferentes técnicas, onde destacam-se métodos mecânicos e químicos, sendo em alguns momentos aplicados antes de técnicas mecânicas de extração, a fim de aumentarem a reatividade das fibras (MISHRA; SABU; TIWARI, 2018).

Conforme Mishra, Sabu e Tiwari (2018), tratamentos mecânicos são considerados caros por demandarem um alto consumo de energia e, desse modo, pré-tratamentos químicos visam evitar esse consumo, reduzindo o gasto energético de aproximadamente 20.000 a 30.000 kWh/ton para cerca de 1.000 kWh/ton. Além disso, pré-tratamentos químicos tem a intenção de remover cinzas, hemicelulose, lignina e outras substâncias não celulósicas a fim de melhorar a qualidade da celulose e, conseqüentemente, sua transformação em nanocelulose.

Buscando a obtenção de nanocelulose, existe uma diversidade de tratamentos químicos, físicos e biológicos que podem ser empregados, fazendo uso de variados tipos de equipamentos e combinações de tratamentos químicos, enzimáticos e/ou mecânicos. É o caso de métodos como hidrólise ácida, tratamento alcalino, branqueamento, homogeneização por alta pressão e moagem, explosão a vapor, moagem criogênica, moinho de bolas e outros (NECHYPORCHUK; BELGACEM; BRAS, 2016; MISHRA et al., 2018; VIEIRA, 2018). A Figura 13 apresenta um esquema das etapas para obtenção de nanocelulose.

¹ Ao contrário da celulose vegetal, a CB é produzida de forma pura, livre de outros polímeros (como hemicelulose e lignina), assim como não contém componentes de origem animal. Dessa forma, a celulose bacteriana pode ser considerada um material biocompatível (SANCHAVANAKIT *et al.*, 2006).

Figura 13 – Representação das etapas para obtenção de nanocelulose



Fonte: Adaptado de Peacock (2000).

3.13 TRATAMENTO ALCALINO

A fraca adesão interfacial com o polímero é uma das dificuldades na utilização de fibras vegetais como material de reforço. Conforme Pires et al. (2012) a interface fibra-matriz desempenha um papel importante nas propriedades mecânicas e físicas dos compósitos poliméricos, pois é através da interface que ocorre a transferência de tensões da matriz para as fibras. Isso significa que se a interação entre uma fase e outra for fraca, dificilmente haverá um aumento das propriedades mecânicas. Contudo, uma das formas de modificar a estrutura da fibra é via tratamento alcalino, extraíndo a lignina e a hemicelulose e conseqüentemente causando mudanças na estrutura, na morfologia, nas dimensões e nas propriedades mecânicas das fibras.

O tratamento alcalino, também chamado na literatura de mercerização, utiliza-se de soluções alcalinas diluídas em condições operacionais moderadas de temperatura e pressão, sendo normalmente realizado com uma solução de NaOH (2-20%) com o intuito de remover elementos presentes na superfície das fibras (VIEIRA, 2018). A solução de NaOH pode ser mantida sob agitação entre 1 e 5 h, após os produtos obtidos são lavados com água destilada até atingirem um pH neutro e só então secos em estufa a uma temperatura de 50 °C (PHANTHONG et al., 2018). De acordo com Klemm et al. (1998b), tratamentos alcalinos provocam a desintegração da pele mais cristalina das fibras, fazendo com que desapareça a divisão entre pele e núcleo, tornando a fibra homogênea (SCHIMPER; IBANESCU; BECHTOLD, 2009).

O tratamento alcalino, portanto, caracteriza-se por provocar um aumento na rugosidade superficial da fibra (VIEIRA, 2018). Estes resultados, no entanto, dependem da concentração

alcalina, da temperatura e do tempo de processo. Após o tratamento alcalino, as fibras passam a apresentar uma maior tensão superficial e um diâmetro menor, resultante da remoção quase total de componentes como lignina e hemicelulose, garantindo assim uma melhor adesão à algumas matrizes poliméricas em caso de aplicação para o desenvolvimento de compósitos (SREEKUMAR et al., 2009).

3.14 BRANQUEAMENTO

O termo branqueamento é bastante amplo, visto sua utilização em diversas áreas como odontologia, indústria de alimentos e na indústria de papel. Como uma técnica, compreende-se por branqueamento o processo que visa branquear a polpa da celulose através da remoção ou modificação de qualquer substância química capaz de proporcionar cor à polpa. Diop, Lavoie e Huneault (2015) definem o branqueamento como a alvura das fibras com o objetivo de remover qualquer resíduo de lignina deixado por tratamentos anteriores. Processos tradicionais de branqueamento fazem uso de reagentes químicos à base de cloro, como dióxido de cloro e hipoclorito de sódio. Todavia, este tipo de processo vem perdendo o enfoque devido aos impactos ambientais causados e, deste modo, passou a ser substituído por processos de TCF (*Totally Chlorine-Free*), onde pode-se fazer uso de agentes branqueadores como peróxido de hidrogênio ou ozônio ou, ainda, fortes agentes oxidantes como perácidos (BRASILEIRO; COLODETTE; PILÓ-VELOSO, 2001; VIEIRA, 2015).

Como os compostos que dão cor à celulose não podem ser eliminados em apenas uma etapa por suas diferentes reatividade e acessibilidade, o processo de branqueamento acaba por ser dividido em diferentes estágios a fim de maximizar a eficiência desse processo. De acordo com Dence e Reeve (1996), os agentes correspondentes a cada estágio contam com oxidantes (cloro, dióxido de cloro, oxigênio, ozônio e peróxido de hidrogênio) e uma etapa com extração alcalina. Cada reagente é escolhido com base em diversos fatores, como a seletividade, a capacidade de branqueamento e a eficácia, custo e impacto ambiental. Com o aumento da preocupação ambiental, este passou a ser um fator relevante em processos químicos, fazendo com que a utilização de cloro no processo de branqueamento fosse gradativamente eliminada (MUSSATO; ROCHA; ROBERTO, 2008).

Surgiram sequências de branqueamento livres de cloro elementar (ECF) e, recentemente, sequências totalmente livres (TCF), fazendo uso não do cloro, mas de oxidantes como oxigênio, ozônio e peróxido de hidrogênio ou mesmo enzimas (ZHU et al., 2001).

Conforme Mussato, Rocha e Roberto (2008), mesmo que o cloro e seus derivados sejam agentes branqueadores eficazes e acessíveis, preocupações ambientais fizeram com que houvesse demanda por novas tecnologias que fizessem uso de branqueadores não-poluentes. Outro fator determinante com relação ao uso do cloro está na formação inconveniente de composto organoclorados, em especial dioxinas e furanos, que apresentam alta toxidez (BRASILEIRO; COLODETTE; PILÓ-VELOSO, 2001).

Os resultados apresentados por Brasileiro, Colodette e Piló-Veloso (2001) revelaram que fibras branqueadas com perácidos possuem maior resistência e um baixo nível de degradação de celulose, além de permitirem uma maior remoção da lignina residual se comparados a outros agentes. Maia e Colodette (2003) usaram ozônio para o branqueamento de polpas, demonstrando-se um processo vantajoso na redução do cloro e, conseqüentemente, na redução da poluição. No entanto, a utilização de ozônio revela-se um procedimento dispendioso e com baixa capacidade de deslignificação. Muitos trabalhos têm utilizado o peróxido de hidrogênio durante o processo (SOUZA, 2014), considerado um poderoso nucleófilo que reage com grupos carbonila simples e conjugadas.

3.15 HIDRÓLISE ÁCIDA

Um dos principais processos para a obtenção de nanocelulose a partir de resíduos lignocelulósicos é a hidrólise ácida. O tratamento via hidrólise ácida ocorre por meio da remoção da região amorfa da celulose, mantendo-se apenas a região cristalina com o objetivo de serem gerados NCC. Isso ocorre porque as regiões cristalinas são mais resistentes à hidrólise por ácidos, em especial aos ácidos comumente utilizados, como o sulfúrico, clorídrico e oxálico (CHERIAN et al., 2010; ABRAHAM et al., 2011; MA; LIU; DONG, 2017).

Em geral, NCC possuem um diâmetro de 3-20 nm e um comprimento que varia entre 100-600 nm. Entretanto, propriedades como o tamanho e a cristalinidade destas partículas dependem de sua fonte de origem e do método de extração. Conforme Santos (2016), a nanocelulose derivada de fontes renováveis, como da cana-de-açúcar, algodão e outros, possuem uma variação frequente de 100 a 300 nm de comprimento, enquanto que a celulose natural de algas alcança apenas alguns micrômetros.

O tempo e a temperatura durante o processo de hidrólise ácida influenciam nas características dos cristais. De acordo com Klemm et al. (2011), partículas obtidas por meio do tratamento com ácido clorídrico (HCl) exibem menor carga negativa se comparadas às aquelas

obtidas com ácido sulfúrico (H_2SO_4), o que resulta em soluções coloidais mais estáveis, pois quanto maior o tempo de reação, menor serão as partículas obtidas. Porém, a utilização de ácidos com alta concentração (entre 70-80%) na preparação de nanofibras possuem desvantagens, como sua toxicidade e a possibilidade de degradarem a nanocelulose (ABRAHAM et al., 2011). Fazer uso de ácidos com baixa concentração, como é o caso do ácido oxálico 5%, reduz a toxicidade e não degrada a celulose.

Conforme Santos (2016), a presença de calor gera cristais menores e mais dispersos, entretanto a temperatura deve ser controlada para que não ocorra a degradação do material. As condições da hidrólise ácida (concentração, temperatura, tempo e ácido usado) devem ser adaptadas conforme o tipo de fibra.

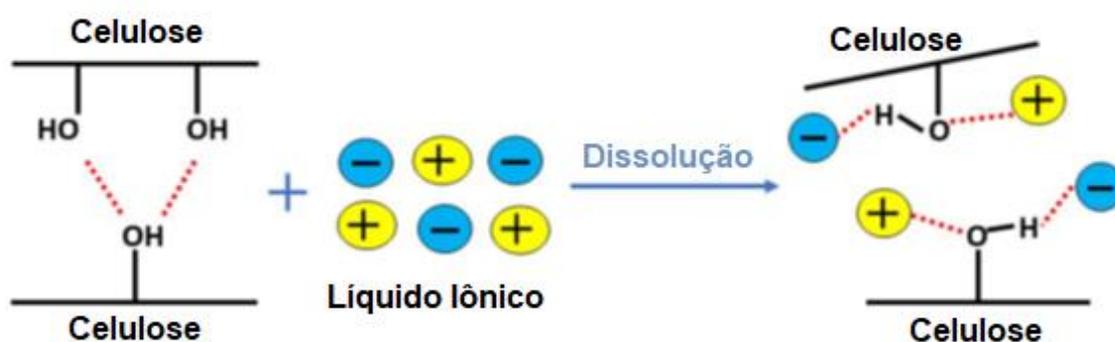
3.16 LÍQUIDOS IÔNICOS

Os líquidos iônicos (LI) são uma classe de sais fundidos cujas propriedades físico-químicas possibilitam diversas aplicações, dentre as quais a utilização como um solvente para a extração de celulose (CLARK et al., 2018). Grande parte dos LI possuem algumas características comuns, como por exemplo aqueles com um cátion de amônio quaternário, que são associados a um comportamento não inflamável e uma pressão de vapor desprezível. No entanto, eles podem ser facilmente destilados sob pressão reduzida e alta temperatura sem decomposição. Assim, estas propriedades dos LI melhoram a possibilidade de sua reutilização, além de ser uma das razões pelas quais eles costumam ser chamados de "solventes verdes" (ANASTAS; EGHBALI, 2010; VERMA et al., 2019). Além disto, de acordo com Clark et al. (2018), existe uma estimativa de combinações entre cátion e ânions que chegam a 10^{18} diferentes LI. Segundo Bhat et al. (2019), trabalhos publicados de 2006 até o início de 2018 com os termos obtenção de celulose via extração por LI aumentaram a cada ano, chegando num total de 411 artigos neste intervalo de tempo.

Porém, para que seja possível a dissolução da celulose pelo LI, alguns fatores devem ser considerados. O mecanismo de dissolução da celulose em LI (REN, 2003) envolve os grupos hidroxila da celulose na formação de complexos de elétrons chamados receptor e doador de elétrons (EDA), que interagem com o LI conforme apresentado na Figura 14. Para sua interação, os átomos de celulose servem como doadores de pares de elétrons e átomos de hidrogênio atuando como um receptor de elétrons. De maneira correspondente, os cátions do LI atuam como centro receptores de elétrons e os ânions como centro doadores de elétrons. Os

dois centros devem estar localizados próximos o suficiente para permitir as interações e permitir a formação dos complexos EDA. Por interação da celulose e do LI, os átomos de oxigênio e hidrogênio dos grupos hidroxila são separados, resultando na dissociação das ligações de hidrogênio entre as cadeias moleculares da celulose e, finalmente, a celulose se dissolve (BHAT et al., 2018).

Figura 14 – Mecanismo de dissolução da celulose no solvente iônico



Fonte: Adaptado de Peacock (2000).

Desta forma, os LI à base de imidazólio apresentam excelentes propriedades físico-químicas e o uso extensivo destes LI baseiam-se no fato de que eles podem ser facilmente sintetizados e com alto rendimento. Sua forte associação com a ligação de hidrogênio através de espécies catiônicas e aniônicas fazem com que os líquidos iônicos imidazólicos têm sido empregados como solventes eficazes para dissolução da celulose e outros polissacarídeos (VERMA et al., 2019).

Conforme mostrado na Tabela 3, o LI à base de cloreto (Cl^-) pode dissolver 10-25% (em massa) de celulose. Por exemplo, cloreto de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (C_4MImCl) pode dissolver quantidades consideráveis de materiais celulósicos de diferentes amostras de madeira ao longo de 24 h a 100 °C. Resultados da pesquisa de Swatloski et al. (2002) mostraram que ocorre dissolução de até 10% de celulose nos LI na temperatura de operação de 110 °C quando utilizado o LI 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (C_4MIm) com diferentes ânions, como cloreto (aceitador de ligação de hidrogênio). Outro estudo relatou a dissolução de até 8% (em peso) de madeira em LI à base de cloreto. A solubilização de carboidratos nos LI permitem várias derivações químicas desses produtos naturais em sistemas homogêneos, bem como regeneração de celulose para uma variedade de aplicações (como hidrólise enzimática, misturando-se com queratina de lã, e produção de filmes encapsulados em enzimas) (ZHAO et al., 2008).

Tabela 3 – Diferentes parâmetros de processos e tipos de carboidratos solúveis em C₄MImCl

Carboidrato	Solubilidade	Referência
Celulose	10% (m/m) a 100 °C e 25% (m/m) microondas, 3-5 pulsos	43
Fibras de algodão	11% (m/m) a 130 °C	20
Polpa de eucalipto	> 13,6% (m/m) a 85 °C	44
Solucell 1175 celulose	16% (m/m) a 100 °C	38

20. Xie et al., (2005); 38. Laus et al., (2005); 43. Swatloski et al., (2002); 44. Kosan et al., (2008)

Fonte: Adaptado de Zhao et al., (2008).

Por outro lado, estudos como o de Vitz et al (2009) demonstram a importância do LI estar seco antes do processo de solubilização da celulose, uma vez que a presença da água no líquido iônico diminui de forma considerável a solubilização da celulose, devido a uma maior afinidade de ligação entre o líquido iônico e a água. Além disto, segundo relata Swatloski et al. (2002), quando a água é adicionada ao LI em concentrações superiores a 1% em massa (aproximadamente 0,5 mole fração H₂O) as propriedades do solvente são significativamente prejudicadas, e a celulose não ficará mais solúvel.

3.17 EXPLOSÃO À VAPOR

A técnica de explosão a vapor como um pré-tratamento de materiais lignocelulósicos foi desenvolvida na forma de duas patentes, em 1928 e 1932, por William H. Mason. O primeiro método relacionava o tratamento de cavacos de pinus em vapor saturado a 218 e 262 °C por dois minutos para então passarem por extração aquosa. O segundo descrevia o método para a obtenção de placas de Masonite (aglomerados de madeira) a pressões de 3,5 e 7,0 MPa (TUZZIN, 2015). Devido à baixa ou nenhuma necessidade, em alguns casos, da adição de produtos químicos, e considerando as condições empregadas, o método de explosão a vapor mostrou-se uma técnica ambientalmente atrativa para a obtenção de celulose (KOKTA; AHMED, 1998).

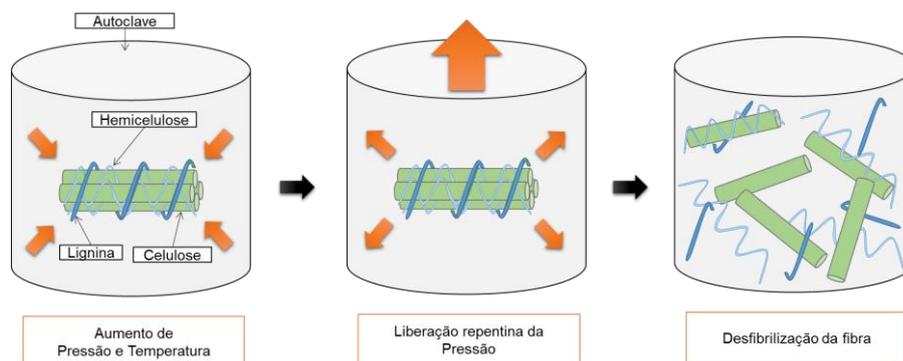
Considerado um método eficiente para a obtenção de nanocelulose, o processo de explosão a vapor implica na saturação do material seco com vapor a uma pressão e temperaturas elevadas, seguidas pela liberação repentina da pressão, durante a qual a evaporação instantânea da água exerce uma força termomecânica a fim de causar a ruptura do material. Ao ser submetido a alta pressão e temperatura por certo período de tempo, o material lignocelulósico

sofre um processo que é comumente conhecido como auto-hidrólise (EMMEL, 1999; KARGARZADEH et al., 2018; DAHLEM et al., 2019). Este tipo de processo faz com que as ligações que asseguram a coesão da biomassa sejam fragilizadas e em parte rompidas, fazendo que sejam decompostas e convertidas em frações de baixo peso molecular que podem ser recuperadas durante a extração (EMMEL, 1999).

Assim, a maior parte da fração solúvel em água de hemicelulose pode ser removida por extração com água. Todos estes passos, conforme Fortunati et al. (2016), permitem uma provável eliminação da lignina e hemicelulose. Isto pode ocorrer devido à hidrólise de todos os componentes da biomassa, entretanto, são as pentosanas as mais propensas a esta reação, uma vez que sob a ação de altas temperaturas e pressão de vapor, ocorre a hidrólise a ácido acético provenientes dos grupos acetil presentes nas polioes. Desta forma, o ácido formado catalisa as rupturas das ligações do complexo lignina-carboidrato, o que acaba provocando a solubilização parcial das polioes e da lignina (EMMEL, 1999). Além disto, pode ocorrer a clivagem de ligações glicosídicas, clivagem de ligações β -éter da lignina e pequenas modificações na lignina e carboidratos (BHAT et al., 2018). Jongaroontaprangsee (2018) acrescenta que processos hidrotérmicos, como a explosão a vapor e a autoclavagem são vistos como promissores, especialmente em relação à redução da utilização de produtos químicos.

Na Figura 13 é apresentado um esquema do mecanismo de explosão a vapor de fibra natural em uma autoclave.

Figura 15 – Mecanismo proposto de explosão a vapor de fibras naturais



Fonte: Adaptado de Deepa et al. (2011).

3.18 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOFIBRAS

Após aplicados os métodos de extração, devem ser realizadas as caracterizações físico-químicas da nanocelulose, com a finalidade de avaliar a influência das variáveis (tempo, tipo de carga e complexo enzimático) na morfologia, na estabilidade, na resistência, na composição química, na cristalinidade e, ainda, na perda de massa durante os processos. Vários estudos têm se dedicado à comparação de diferentes métodos de caracterização da nanocelulose obtida, abordando a importância de caracterizar uma nanopartícula a fim de se atestar a qualidade de sua produção (NECHYPORCHUK; BELGACEM; BRAS, 2016).

De acordo com os métodos de extração utilizados na obtenção da nanocelulose, podem ser usadas diferentes técnicas de caracterização ou uma combinação de técnicas, como Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Análise Termogravimétrica (TGA), Microscopia de Força Atômica (MFA), Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Difração de Raios-X (DRX), Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS), entre outras. Os detalhes acerca das técnicas de caracterização podem ser observadas no Quadro 1 (BAKKARI et al., 2019; BENHAMOU et al., 2014; DAHLEM et al., 2019; MENG et al., 2019; OKITA; SAITO; ISOGAI, 2009; YANG et al., 2019; YANG et al., 2019).

Quadro 1 – Diferentes técnicas de caracterização da nanocelulose

Análise	Descrição
Classificação	Separa da fração de sólidos iniciais da amostra em peneiras entre 40 e 60 mesh ¹ .
Análise gravimétrica	Determinação do teor de extrativos em solvente orgânico por extração tipo <i>Soxhlet</i> ² .
Análise gravimétrica	Determinação do teor de cinzas por queima a 525 °C. ³
Análise gravimétrica	Determinação do teor de lignina insolúvel (lignina Klason) em ácido sulfúrico. ⁴
Análise titulométrica	Determinação de α -celulose por titulometria após tratamento alcalino e branqueamento para remoção de interferentes. ⁵
MEV	Determina a superfície externa de uma amostra, com um microscópio eletrônico que não sofre interferência de luz visível. Funciona com uma varredura feita por feixes de elétrons (direções x e y) na superfície de uma amostra coberta com uma fina camada metálica, para que haja posteriormente a transmissão para um detector. ⁶

(continuação)

Análise	Descrição
MET	Determina a morfologia e a estrutura constitucional de um material por meio de um microscópio eletrônico. No MET, um feixe de elétrons interage com uma fina camada de amostra, na qual os feixes resultantes da interação são direcionados para uma câmara de visualização por diversas lentes internas, revelando características detalhadas das estruturas internas da amostra. ⁶
TGA	Técnica utilizada para determinar a degradação térmica de um material conforme o aumento da temperatura. Este processo é feito em um equipamento com uma atmosfera controlada, o qual registra continuamente a perda de massa da amostra com o decorrer do tempo e o aumento de temperatura. ⁸
MFA	Caracteriza a superfície de uma amostra em escala atômica, com determinação de propriedades físico-químicas e mecânicas. Funciona com um feixe de <i>laser</i> que é emitido para uma sonda composta por um <i>cantilever</i> que fica em contato com a amostra. Com a reflexão do feixe para um receptor, pode-se determinar a topografia do material (eixos x, y e z). ⁶
FTIR	Determina ligações químicas presentes na amostra. O FTIR emite uma radiação infravermelho na amostra e analisa a energia não absorvida por essa. Nessa energia residual é aplicada uma transformada de Fourier para determinar qual o comprimento de onda que foi absorvido pela amostra, resultando em um gráfico de transmitância vs. comprimento de onda. Com os picos de absorção é possível comparar o comprimento de onda absorvido com ligações químicas presentes na amostra. ⁶
DRX	Determina o índice de cristalinidade e o tipo de celulose obtido na amostra. A dispersão de um feixe raios-x, em determinado ângulo, disparado contra uma amostra sólida e seca, produz uma dispersão nos feixes incidentes, alterando a angulação dos feixes que chegam no receptor, os quais podem ser relacionados com a região cristalina da amostra por equações matemáticas. ⁶
DLS	Determina o tamanho das partículas e moléculas em meio aquoso. Faz uso de uma fonte de luz, emitida no meio líquido contendo partículas suspensas (devido ao efeito browniano), que sofre desvios pelas partículas. A difração da luz varia de intensidade de acordo com o tempo, modificando o ângulo de entrada no receptor, o qual relaciona o efeito browniano para determinar o seu tamanho em escala nm até 5 µm. ⁶

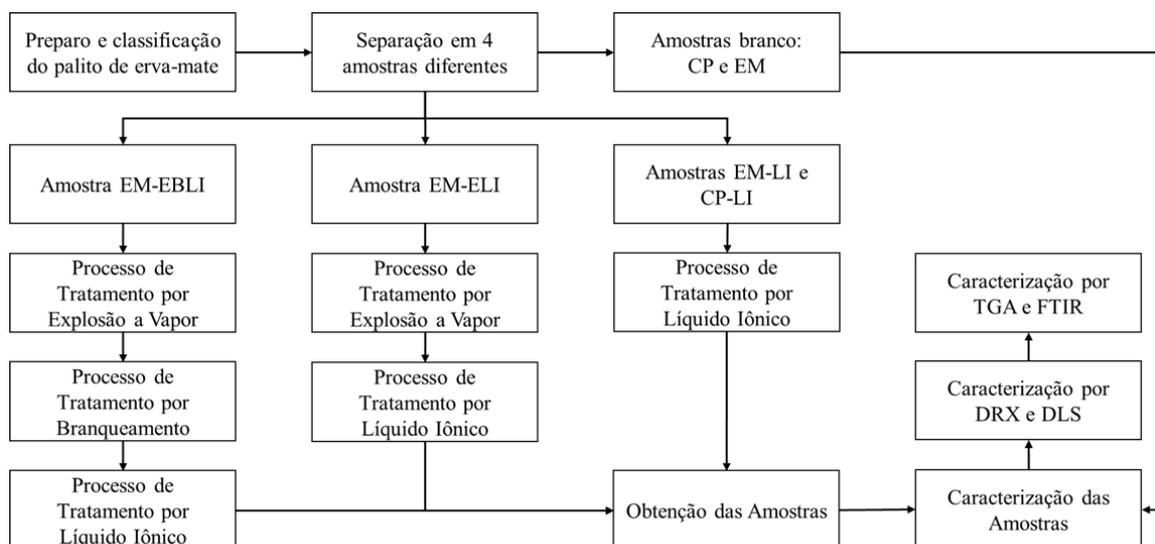
Fonte: Adaptado de (1) TAPPI (2012), (2) TAPPI (2007), (3) TAPPI (2002), (4) TAPPI (2006), (5) TAPPI (1999) e (6) Skoog, Holler e Crouch (2018).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os procedimentos adotados no desenvolvimento da dissertação foram escolhidos a partir da literatura e de algumas análises empíricas, previamente realizadas em laboratório. Tanto as análises quanto os ensaios foram realizados no Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL) do Departamento de Materiais (DEMAT), Laboratório de Difractometria de Raios X (IGEO) do Departamento de Geoquímica das Escolas de Engenharia e Geociência da UFRGS, no Laboratório de Processos Tecnológicos e Catálise (TECNOCAT), do Departamento de Química Orgânica da UFRGS e no Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (CMM - UFRGS). Uma das análises foi realizada com o Grupo de Materiais Poliméricos e Compósitos (GMPC) da Universidade Estadual de Maringá, e uma das etapas de tratamento também foi realizada no Laboratório de Pesquisa II (LPII), localizado na sala 403-8 (UNIVATES) e no Parque Tecnológico da Universidade do Vale do Taquari (TECNOVATES). Os palitos de erva-mate (*Ilex paraguariensis*) foram adquiridos por meio de doação da indústria ervateira Elacy, localizada na cidade de Venâncio Aires-RS. Este material doado foi obtido em diferentes granulometrias devido ao processo de moagem a qual foi previamente submetido na empresa.

A metodologia proposta para a obtenção de nanocelulose a partir de palitos de erva-mate está apresentada em forma de um fluxograma, abrangendo os processos pelos quais a fibra passou ao longo de todas as etapas. A Figura 16 apresenta as etapas da metodologia que foram adotadas para a obtenção de nanocelulose a partir das fibras de erva-mate.

Figura 16 – Fluxograma para as metodologias propostas para a obtenção de nanocelulose



CP = Celulose pura; CP-LI = Celulose pura tratada com líquido iônico; EM = erva-mate; EM-LI = erva-mate tratada com líquido iônico; EM-ELI = erva-mate tratada com explosão a vapor e líquido iônico e EM-EBLI = erva-mate tratada com explosão a vapor, branqueamento e líquido iônico.

Fonte: Do Autor (2021).

4.1 CELULOSE COMERCIAL

A celulose comercial (CP) utilizada neste estudo foi a celulose em pó com tamanho de 20 μm da marca *Aldrich Chemistry*, não havendo nenhum tipo de tratamento prévio nas fibras, salvo secagem para evitar que houvesse a presença de água.

4.2 PREPARO E CLASSIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS

Os palitos de erva-mate foram classificados inicialmente por um conjunto de peneiras da série Tyler (BERTEL, Mod. 220) durante 5 min com a intenção de separar o material com granulometria inferior a 1000 μm (Mesh 18). Após este processo, o material foi moído em um moinho (TECNAL, Mod. TE-631) a uma velocidade de 27000 rpm durante 30 segundos, repetindo-se esta etapa de moagem por três vezes. Por fim, o material moído foi classificado novamente por mais 4 min com peneiras de 42, 60, 100, 150 e 200 mesh, respectivamente, sendo utilizada para as etapas posteriores de obtenção de nanocelulose a amostra que passou da peneira de 150 mesh (menor que 0,106 mm), conforme apresentado na Figura 17.

Figura 17 – Palitos de erva-mate brutos (A) e moídos (B)



Fonte: Do Autor (2021).

4.3 TRATAMENTO DOS PALITOS DE ERVA-MATE

O processo de pré-tratamento dos palitos de erva-mate foi realizado com três diferentes métodos, sendo o primeiro método constituído de etapas de explosão a vapor, branqueamento e líquido iônico (EBLI). O segundo método adotado foi usando somente as etapas de explosão a vapor e líquido iônico (ELI). Por fim, o terceiro método compreendeu apenas o tratamento com o líquido iônico (LI). A utilização destes diferentes métodos visou verificar as necessidades de cada etapa, além de conferir os melhores resultados na obtenção de nanocelulose.

4.3.1 Explosão a Vapor

A primeira etapa de tratamento foi a explosão a vapor, que foi realizada no Parque Tecnológico da Universidade do Vale do Taquari (TECNOVATES). Para a explosão a vapor foi usada uma autoclave (PRISMATEC, Mod. CS75), adaptada da metodologia proposta por Abraham *et. al* (2011). A fibra foi acondicionada em um Kitasato de 500 mL com adaptação de um funil de vidro vedando parcialmente a parte superior, o qual visou evitar a projeção das fibras durante a explosão a vapor dentro da autoclave, conforme apresentado na Figura 18. Nesta etapa de tratamento as fibras foram expostas a uma temperatura de 127 °C e pressão de 1,5 kgf/cm² durante 30 minutos, onde após decorrido este tempo a pressão foi liberada de forma rápida, abrindo-se as válvulas superiores da autoclave. Este procedimento na autoclave foi repetido por mais 3 vezes, porém com tempos de exposição de 10 min cada, completando ao final do tratamento 1 h. Após este processo, foi realizada a lavagem da fibra com água

deionizada com o auxílio de uma centrífuga (EPPENDORF, Mod. 5810) por 2 minutos com velocidade de 550 \times g.

Figura 18 – Acondicionamento das fibras em sistema de Kitassato para o tratamento de explosão a vapor



Fonte: Do Autor (2021).

4.3.2 Branqueamento

A segunda etapa do tratamento foi realizada por meio do processo de branqueamento, sendo realizado no LPII (UNIVATES) conforme a metodologia adaptada de Feng et. al (2017). Desta forma, as fibras que sofreram o processo de explosão a vapor (EBLI) foram tratadas com uma solução de 100 mL de H₂O₂ 10% (m/v) e temperatura de 50 °C durante 3 h com agitação constante de um agitador magnético (VELP, Mod. AREX), conforme mostrado na Figura 19. Em seguida, foi realizada lavagem com água deionizada com o auxílio de uma centrífuga (EPPENDORF, Mod. 5810) por 2 minutos e velocidade de 550 \times g.

Figura 19 – Tratamento de branqueamento dos palitos de erva-mate



Fonte: Do Autor (2021).

4.3.3 Líquido Iônico

O LI utilizado no tratamento das fibras de erva-mate foi o cloreto de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (C₄MImCl) da marca *Aldrich Chemistry*. Porém, o LI em questão já possuía a presença de água, apresentando um aspecto pastoso, inviabilizando o tratamento das fibras, demandando uma purificação prévia. A Figura 20 apresenta as condições e a presença de água no LI.

Figura 20 – Presença de água no líquido iônico cloreto de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (A) e estrutura química do LI (B)



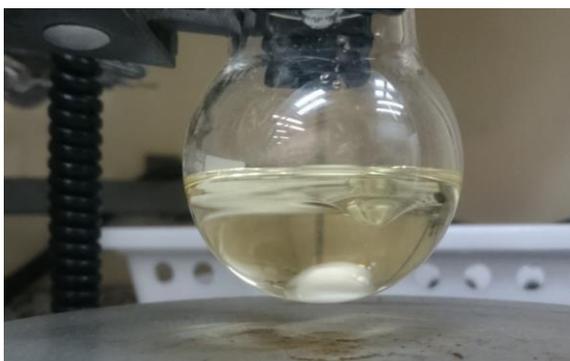
Fonte: Do Autor (2021).

4.3.3.1 Purificação do Líquido Iônico

O processo de purificação do líquido iônico foi adaptado de Dupont et al. (2006). Através de várias etapas de purificação obteve-se um líquido iônico com aspecto seco e sólido

novamente. Para tal purificação, foram necessários os seguintes reagentes: diclorometano, carbonato de sódio, carvão ativado, alumina básica, argônio e nitrogênio líquido. Inicialmente, pesou-se a quantidade de líquido iônico que se visou purificar, e em seguida, adicionou-se diclorometano numa quantidade de 3:1 (diclorometano e LI) para dissolver o sal no solvente apolar. Este processo de dissolução foi mantido sob agitação magnética até total dissolução do sal. A Figura 21 apresenta o LI solúvel em diclorometano.

Figura 21 – Líquido iônico solúvel em solvente apolar (diclorometano 3:1)



Fonte: Do Autor (2021).

Após a completa dissolução, foi adicionado 5g de carbonato de sódio (1:2 carbonato e LI) como agente secante, além de 5g de carvão ativado (1:2 carvão e LI) que visava a remoção da coloração amarelada que o LI apresentava. Importante mencionar que tanto o carbonato de sódio quanto o carvão ativado precisam estar previamente secos para a purificação. Ainda, este processo foi mantido fechado e sob agitação magnética constante em temperatura ambiente (25 °C) por 24 h, conforme é apresentado na Figura 22.

Figura 22 – Amostras com agente secante e carvão ativado na solução LI + solvente apolar sob agitação magnética



Fonte: Do Autor (2021).

Para o processo de filtração, utilizou-se uma coluna com alumina básica (1 cm) em sistema fechado com auxílio de uma atmosfera de argônio, para evitar a umidade presente no ar atmosférico. Após a filtração, obteve-se uma solução translúcida que foi mantida em um balão fechado até o processo de rotaevaporação, conforme apresenta a Figura 23.

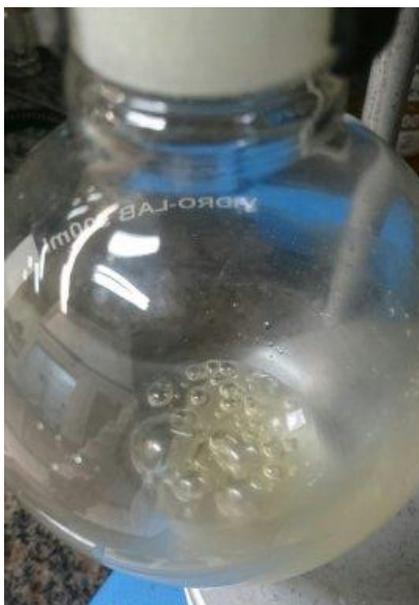
Figura 23 – Filtração por coluna de alumina básica em sistema fechado com argônio



Fonte: Do Autor (2021).

A rotaevaporação foi realizada à 30 °C até a diminuição/remoção do solvente diclorometano presente sob pressão reduzida, o que resultou numa amostra com uma maior viscosidade. Após a rotaevaporação do diclorometano, colocou-se o LI em um sistema com bomba a vácuo e temperatura de 100 °C para remover qualquer resíduo de diclorometano que possa ter ficado do processo de rotaevaporação. Não sendo observado mais sinal de solvente sendo removido ao longo do aumento da temperatura, desligou-se o sistema e esperou-se com sistema fechado a temperatura voltar à ambiente (25 °C). A Figura 24 apresenta a remoção residual do solvente + água à 100 °C e com pressão reduzida.

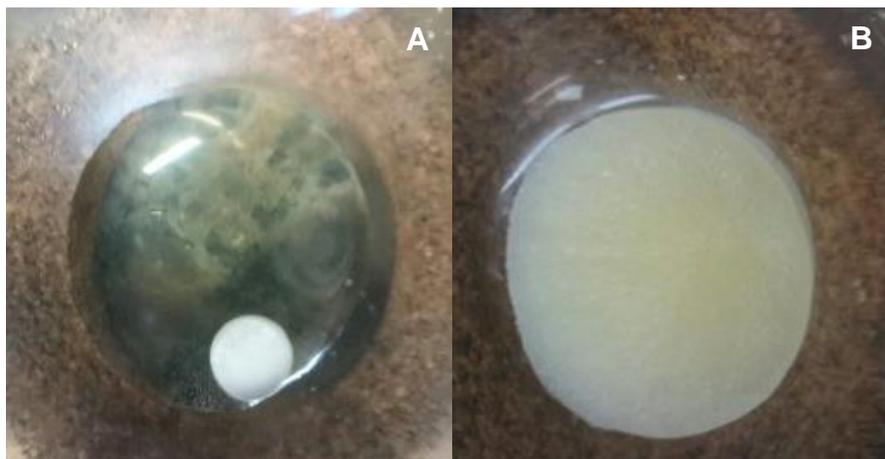
Figura 24 – Remoção residual do solvente + água à 100 °C e com pressão reduzida



Fonte: Do Autor (2021).

Por fim, a amostra já em temperatura ambiente (25 °C) foi exposta a presença de nitrogênio líquido, o que acabou congelando o LI, e após a fusão do LI, rapidamente iniciou-se um processo de recristalização do LI. Deixou-se a amostra sob repouso por 24 h até a completa recristalização e o LI ficar em estado sólido, conforme pode ser visualizado na Figura 25.

Figura 25 – Processo de recristalização do líquido iônico seco: início (A) e fim (B)



Fonte: Do Autor (2021).

4.3.3.2 Tratamento com Líquido Iônico

Conforme a metodologia adaptada de Afonso (2013) o tratamento das fibras de erva-mate com líquido iônico foi realizado através da dissolução da celulose, para tal foi necessário o uso dos seguintes reagentes: C4MImCl, dimetilsulfóxido (DMSO), água deionizada e acetona. Para o processo de dissolução da celulose foi adicionado cerca de 10g de líquido iônico C4MImCl em um balão sob agitação magnética e temperatura de 110°C em banho de silicone. Após a temperatura ficar estável, foi adicionado aproximadamente 5% (m/m) de fibra de erva-mate e 10 mL de DMSO para auxiliar na diminuição da viscosidade do LI e facilitar a agitação magnética. O processo de dissolução durou 24 h sobre agitação constante e balão fechado, onde o balão foi vedado com uma rolha de elastômero e inserido uma agulha de seringa, para que não houvesse um aumento de pressão interna devido a temperatura. A Figura 26 apresenta o processo de dissolução da celulose em líquido iônico em sistema fechado.

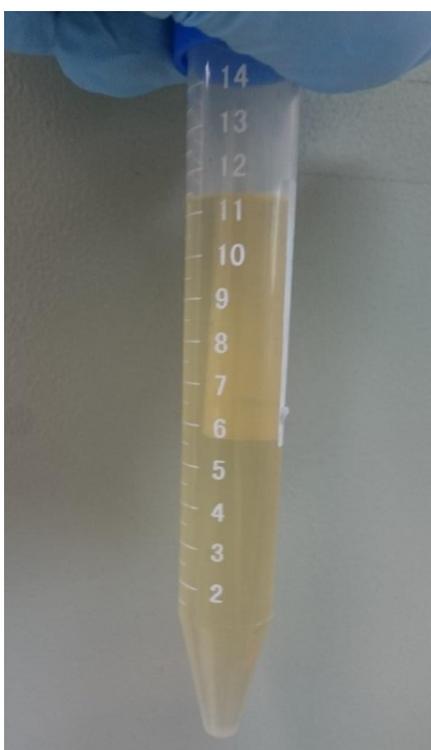
Figura 26 – Processo de dissolução da celulose em líquido iônico



Fonte: Do Autor (2021).

Após o processo de dissolução, iniciou-se as lavagens para separar a celulose solúvel e componentes não solúveis. Inicialmente adicionou-se 10 mL de DMSO para diminuir ainda mais a viscosidade da amostra, em seguida colocou-se a amostra em tubos falcons de 50 mL e realizou-se o processo de centrifugação em uma centrífuga (EPPENDORF, Mod. 5810) por 5 min a 3500 rpm. A lavagem foi realizada 3x, sendo adicionado 10 mL de DMSO em cada lavagem. A Figura 27 apresenta a amostra com celulose solúvel antes da centrifugação e lavagem.

Figura 27 – Amostras de celulose solúvel antes da centrifugação



Fonte: Do Autor (2021).

Após esta etapa, foi removido o sobrenadante para a recuperação da celulose e o material precipitado foi seco em estufa à 80 °C durante 24 h para calcular a massa de material não solúvel. Para a recuperação da celulose foi adicionado 100 mL de anti-solvente (água e acetona 1:1) o que possibilitou a precipitação da celulose. A amostra foi centrifugada (EPPENDORF, Mod. 5810) durante 5 min a 3500 rpm por 6x, sendo adicionado anti-solvente em todas as lavagens. A Figura 28 apresenta a celulose solúvel precipitada após adição do anti-solvente.

Figura 28 – Celulose solúvel precipitada após adição do anti-solvente



Fonte: Do Autor (2021).

O material sobrenadante, composto basicamente por água, acetona e parcialmente por lignina e celulose foi mantido em capela até a completa evaporação da acetona em temperatura ambiente (25 °C). Já o material que estava precipitado após a centrifugação, é rico em celulose. A celulose recuperada foi mantida parcialmente em solução, uma vez que haviam análises onde a amostra precisava estar diluída, e uma parte seca durante 24 h a 80 °C para realizar outros tipos de caracterizações, conforme mostra a Figura 29.

Figura 29 – Filme de celulose recuperada após filtração + secagem



Fonte: Do Autor (2021).

4.3.3.3 Recuperação do Líquido Iônico

Para recuperação do LI usou-se o material sobrenadante da etapa anterior. Foi verificado inicialmente se havia celulose e/ou lignina precipitada após a evaporação da acetona, sendo realizada uma filtração simples com papel filtro, caso necessário. Após a obtenção apenas de água e LI foi iniciado o processo de recuperação, onde utilizou-se uma rotaevaporação à 40°C até não houver mais a evaporação da água. Após este processo, iniciou-se o processo de purificação descrito no item 4.3.3.1.

4.3.4 Ensaios de Caracterização

4.3.4.1 Difração de Raios-X (DRX)

A análise de difração de raios X foi realizada usando um difratômetro de raios-X (SIEMENS/BRUKER, Mod. AXS D-5000) com uma tensão de 40 kV e uma corrente de 30 mA, sendo empregada radiação Cu K α ($\lambda=0,1542$ nm). Os dados de difração das amostras foram coletados sobre uma faixa angular de 2 a 40° (2 θ), com velocidade de varredura de 1,2°/min.

O índice de cristalinidade (I_c) das amostras foi estimado quantitativamente a partir dos dados de intensidade de difração usando o método de Segal et al. (1959). O valor de I_c (%) foi obtido por meio da Equação 1.

$$I_c = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100 \quad (1)$$

Onde I_{002} é a intensidade de difração perto de $2\theta = 22^\circ$ e representa o material cristalino; I_{am} é a intensidade de difração perto de $2\theta = 18^\circ$ e representa o material amorfo, em fibras celulósicas.

Outro método utilizado para estimar o I_c das amostras foi o método de Ruland (1961). Segundo Canevarolo (2003), a concentração de celulose cristalina pode ser estimada por este método, que considera uma relação entre as áreas na região cristalina e a área total. Os picos

nas regiões 1-10, 200 e 004 para celulose I β e os planos 1-10, 110, 020 e 004 para celulose II foram separados e obtidos por meio do *Peak Analyzer* do *software* OriginLab[®] fornecido na Equação 2.

$$Ic = \frac{\Sigma Ac}{\Sigma A_{total}} \times 100 \quad (2)$$

Onde Ic é o índice de cristalinidade, ΣAc é a área do pico de difração relacionada ao plano cristalino e ΣA_{total} se refere à área total.

O tamanho do cristal das amostras de celulose I e II, é determinado perpendicularmente aos (200) planos pela Equação de Scherrer, representada pela Equação 8.

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3)$$

Onde L é o tamanho dos cristalinos em nanômetro, K = 0,92 é o fator de correção da forma; λ é o comprimento de onda da radiação; β é a largura angular corrigida na metade da intensidade máxima do pico de difração em radianos; θ é metade dos ângulos de 2θ onde ocorreu o maior pico de difração.

4.3.4.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica das fibras com e sem tratamento foi realizada em uma termobalança (TA INSTRUMENTS, Mod. Q50), com razão de aquecimento de 20 °C.min⁻¹, sob o fluxo de nitrogênio e uma faixa de temperatura de 25 °C a 900 °C. O ensaio foi realizado a fim de identificar as temperaturas de degradação e perda de massa em cada evento térmico.

4.3.4.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A análise de FTIR foi realizada por um espectrofotômetro (PERKIN ELMER, Mod. Frontier) com acessório de refletância total atenuada (ATR). A faixa de comprimento de onda foi de 4000 a 600 cm⁻¹ e cada espectro foi obtido usando 32 varreduras.

4.3.4.4 Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS)

O tamanho das partículas de nanocelulose foi verificado a uma temperatura de 25 °C com um analisador de distribuição de tamanho de partículas por sistema de espalhamento dinâmico de luz (MALVERN Mod. Zetasizer ZS) equipado com um feixe laser He-Ne a 663 nm e com um ângulo de detecção de 173°. O tamanho de partícula relatado foi o valor médio de pelo menos cinco execuções consecutivas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

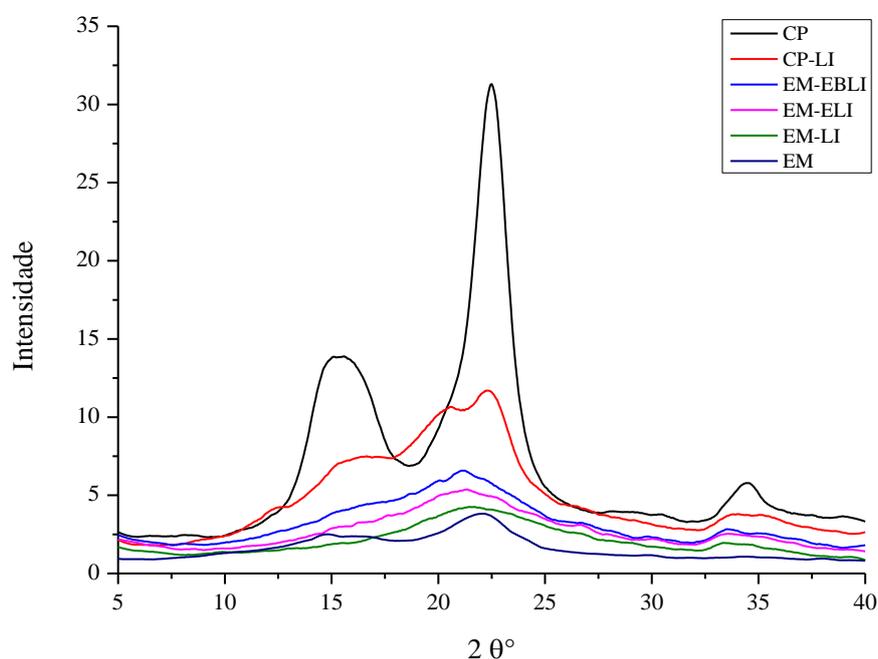
A fim de compreender a estrutura cristalina e avaliar o índice de cristalinidade da celulose, a análise de DRX foi realizada nas amostras de CP e EM com e sem tratamentos. Para tal estudo, foram considerados os métodos de Segal et al. (1959) e Ruland (1961) para estimar a quantidade de celulose cristalina e amorfa presente nas amostras, assim como o tipo de celulose.

Segundo Park et al. (2010) o método de Segal pode ser utilizado para medições empíricas na comparação rápida de cristalinidade da celulose, uma vez que este método apenas considera a razão entre as alturas do pico cristalino correspondente ao plano cristalino (002) (I_{002}) de maior intensidade em $2\theta=22,5^\circ$ o vale amorfo (I_{am}) de menor intensidade entre os picos (101) e (002). Pereira et al. (2012) acrescenta que para celulose vegetal, a presença do vale amorfo pode ser encontrada entre $18^\circ \leq 2\theta \leq 19^\circ$ para celulose I e $13^\circ \leq 2\theta \leq 15^\circ$ para celulose II.

Park et al. (2010) destacam que este método é útil em comparar a diferença relativa entre as amostras, porém sugere que não deve ser usado como um método para estimar a quantidade de material cristalino e amorfo em amostras de celulose, pois a celulose I, por exemplo, costuma apresentar até 4 picos cristalinos, mas apenas o maior pico (002) é usado no cálculo, o que exclui assim as contribuições de outros picos cristalinos, dando assim maior ênfase na contribuição de apenas um alinhamento na rede cristalina da celulose. O método de Ruland, por outro lado, calcula a relação entre as contribuições das áreas dos picos cristalinos e o halo amorfo da celulose, o que tende a apresentar um resultado mais aproximado na estimativa da quantidade de material cristalino e amorfo das amostras analisadas (SANTOS, 2016).

O difratograma de raios-x das amostras avaliadas com e sem os tratamentos realizados são mostrados na Figura 30.

Figura 30 – Difratoograma de raios-X das amostras CP e EM com e sem tratamentos



Fonte: Do Autor (2021).

Conforme é possível observar na Figura 30, a amostra CP apresenta picos bem definidos por volta de $2\theta = 15^\circ$ (plano (1-10)), $2\theta = 22,5^\circ$ (plano (200)) e $2\theta = 34,5^\circ$ (plano (004)) que são característicos de celulose tipo I β . Para a amostra tratada com líquido iônico CP-LI, é possível observar que houve o aparecimento de picos por volta de $2\theta = 12,5^\circ$ (plano (1-10)) e $2\theta = 20,5^\circ$ (plano (110)), característicos da celulose II (FRENCH, 2014; LIU et al. 2015). Da mesma forma, a amostra EM apresentou picos por volta de $2\theta = 15^\circ$ (plano (1-10)), $2\theta = 16^\circ$ (plano (110)), $2\theta = 22,5^\circ$ (plano (200)) e $2\theta = 34,5^\circ$ (plano (004)). Já as amostras EM com tratamentos mostraram um pico mais largo por volta de $2\theta = 22,0^\circ$ (plano (020)) e $2\theta = 34,0^\circ$ (plano (004)), que segundo French (2014) também podem ser considerados da celulose II.

As intensidades dos picos da amostra CP-LI apresentaram uma redução quando comparados à amostra CP, resultado já esperado, uma vez que a literatura relata que há uma modificação na estrutura da celulose I para celulose II, devido ao inchamento que a celulose sofre ao ser dissolvida no LI (MA et al, 2010; ZHANG et al, 2014). Ainda, nota-se que não houve uma completa mudança de estrutura na celulose, pois é possível observar picos referentes a cristalinidade da celulose I. Zhang et al. (2014) observaram comportamentos semelhantes ao tratar a celulose com líquido iônico, verificando que, com o aumento de temperatura, os picos

referentes a celulose I foram desaparecendo e apresentando picos característicos da celulose II e celulose amorfa.

Já as amostras de EM com tratamentos apresentaram comportamentos diferentes, pois conforme o aumento na quantidade de tratamentos (explosão a vapor, branqueamento e líquido iônico), houve um aumento na intensidade dos picos, da mesma forma que um deslocamento no pico $2\theta = 22,5^\circ$ (plano (200)) para $2\theta = 20,5^\circ$ (plano (110)) da amostra EM em relação às amostras EM-LI, EM-ELI e EM-EBLI. Este deslocamento demonstra que houve uma alteração na estrutura cristalina da celulose I para II, conforme demonstrado também na amostra CP-LI, uma vez que, toda a celulose I disponível nas amostras EM-LI, EM-ELI e EM-EBLI sofreram uma alteração na sua estrutura cristalina para celulose II. Isto pode estar relacionado com a quantidade de celulose presente na amostra, uma vez que a erva-mate possui em torno de 34,85% de celulose (DAHLEM JÚNIOR et al., 2019). O aumento na intensidade dos picos para as amostras tratadas pode estar relacionado à remoção de componentes amorfos presentes naturalmente na amostra de erva-mate, como hemicelulose e lignina, logo, conforme a maior quantidade de tratamentos aplicados à amostra, maior a concentração de celulose parcialmente isolada pode ser obtida.

Um dos métodos utilizados para estimar a quantidade de material cristalino nas amostras de CP e EM com e sem tratamentos foi o de Segal et al. (1959). A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos de cristalinidade estimada para celulose I e celulose II por este método. É válido salientar que, principalmente para as amostras de EM com tratamento, foi considerado o menor valor para o vale amorfo encontrado entre $13^\circ \leq 2\theta \leq 15^\circ$ e o maior valor entre os picos $18^\circ \leq 2\theta \leq 22^\circ$, que representam a cristalinidade da celulose II, conforme Pereira et al. (2012). Em casos como este, onde não é possível identificar o vale amorfo de forma clara, a maioria dos trabalhos apenas cita que um material completamente amorfo foi encontrado (ZHANG et al., 2014). Porém, como este trabalho também se utilizou de outros métodos para estimar a quantidade de material cristalino, adotou-se o método de Segal a nível de comparação.

Tabela 4 - Estimativa do índice de cristalinidade por meio do método de Segal

Amostras	$I_{(002/020)}$	$2\theta^\circ$	$I_{(am)}$	$2\theta^\circ$	I_c (%)
CP (CrCI)*	31,31	22,50	6,88	18,65	78,03
CP-LI (CrCI)	11,70	22,30	7,36	17,85	37,05
CP-LI (CrCII)**	10,66	20,60	4,24	13,00	60,17
EM (CrCI)	3,83	22,10	2,09	18,15	45,44
EM-LI (CrCII)	4,26	21,45	1,62	13,85	61,91
EM-ELI (CrCII)	5,38	21,35	2,32	13,8	56,91
EM-EBLI (CrCII)	6,58	21,20	2,96	13,4	55,00

*CrCI – Cristalinidade Celulose I / **CrCII – Cristalinidade Celulose II

Fonte: Do Autor (2021).

Ainda, observa-se na Tabela 4, que o maior resultado de cristalinidade para celulose I encontrado pelo método de Segal foi para a amostra CP. Este resultado era esperado, uma vez que a amostra CP se trata de celulose comercial, possuindo altos valores de celulose isolada. A amostra CP-LI apresentou uma diminuição na intensidade dos picos relacionados à região cristalina para a celulose I, o que resultou em uma diminuição no índice de cristalinidade de 40,98%. Este comportamento já era esperado pois o tratamento com líquido iônico demonstra pela literatura a capacidade de alterar a estrutura cristalina da celulose (SOHEILMOGHADDAM; WHAHIT, 2013). Outra amostra que apresentou regiões cristalinas para a celulose I foi a EM que naturalmente apresenta este tipo de celulose. Borsoi et al. (2019) observaram comportamento similar trabalhando com fibras de erva-mate.

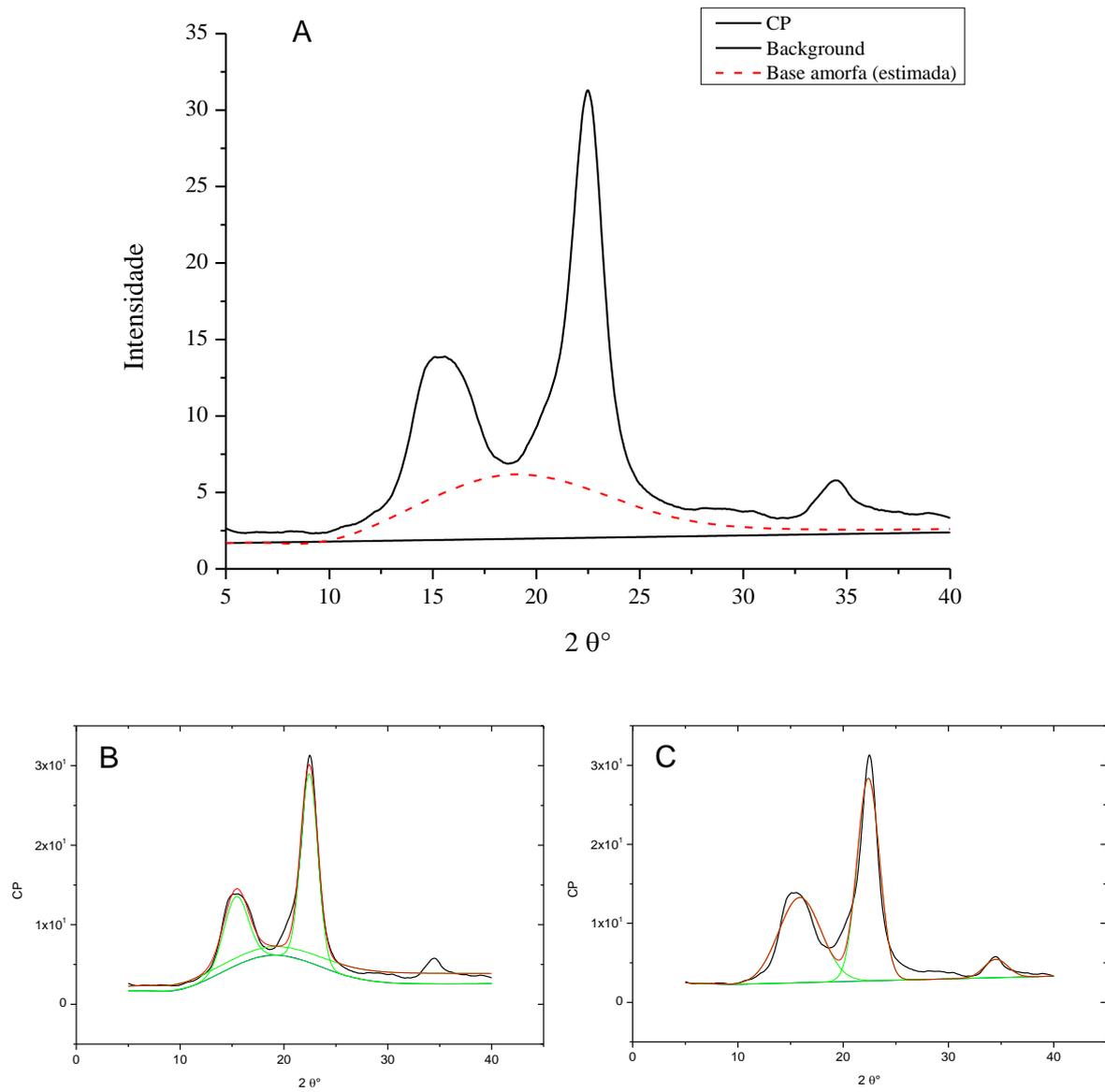
As amostras CP-LI, EM-LI, EM-ELI e EM-EBLI apresentaram picos em regiões cristalinas relacionadas a celulose II. A utilização do método de Segal para a estimativa da cristalinidade de celulose II demonstrou-se mais complexa e de difícil avaliação, uma vez que não havia, de forma definida, o vale amorfo nas regiões estabelecidas pela literatura (PEREIRA et al., 2012). Desta forma, como citado anteriormente, adotou-se o menor valor encontrado nestas regiões para estimar a cristalinidade da celulose II nestas amostras. Os valores que mais chamaram a atenção foram para as amostras CP-LI e EM-LI, que apresentaram índices de cristalinidade relativamente próximos, mesmo mostrando picos de intensidades diferentes. Isto pode sugerir que o método de Segal não é adequado para estimar a quantidade de material cristalino para celulose II. Estudos como o de Zhang et al. (2014), ao utilizarem este mesmo

método para estimar o índice de cristalinidade para amostras tratadas com LI, apenas citam que um material totalmente amorfo foi encontrado.

Já o segundo método utilizado para estimar a quantidade de material cristalino e amorfo foi de Ruland (1961), por meio do auxílio do software *OriginLab*[®] 8.5, o qual permitiu realizar a deconvolução dos picos que estavam sobrepostos e assim definir a área que cada um destes picos estudados contribuía para a cristalinidade da amostra. Outros recursos utilizados foram o uso do analisador de picos e de aproximações Gaussianas, onde foi possível estimar a representação das áreas cristalinas e totais dos picos, para que fosse possível calcular a cristalinidade das celuloses I e II para cada tipo de amostra. Como já mencionado, nem todas as amostras apresentaram picos em ambas as regiões (celulose I e celulose II), logo algumas amostras, como CP e EM sem tratamento, apresentaram cristalinidade referentes apenas à celulose I, já a amostra CP-LI apresentou cristalinidade referente a ambos os tipos de celulose, e por fim, as amostras EM-LI, EM-ELI e EM-EBLI apresentam apenas cristalinidades referente à celulose II.

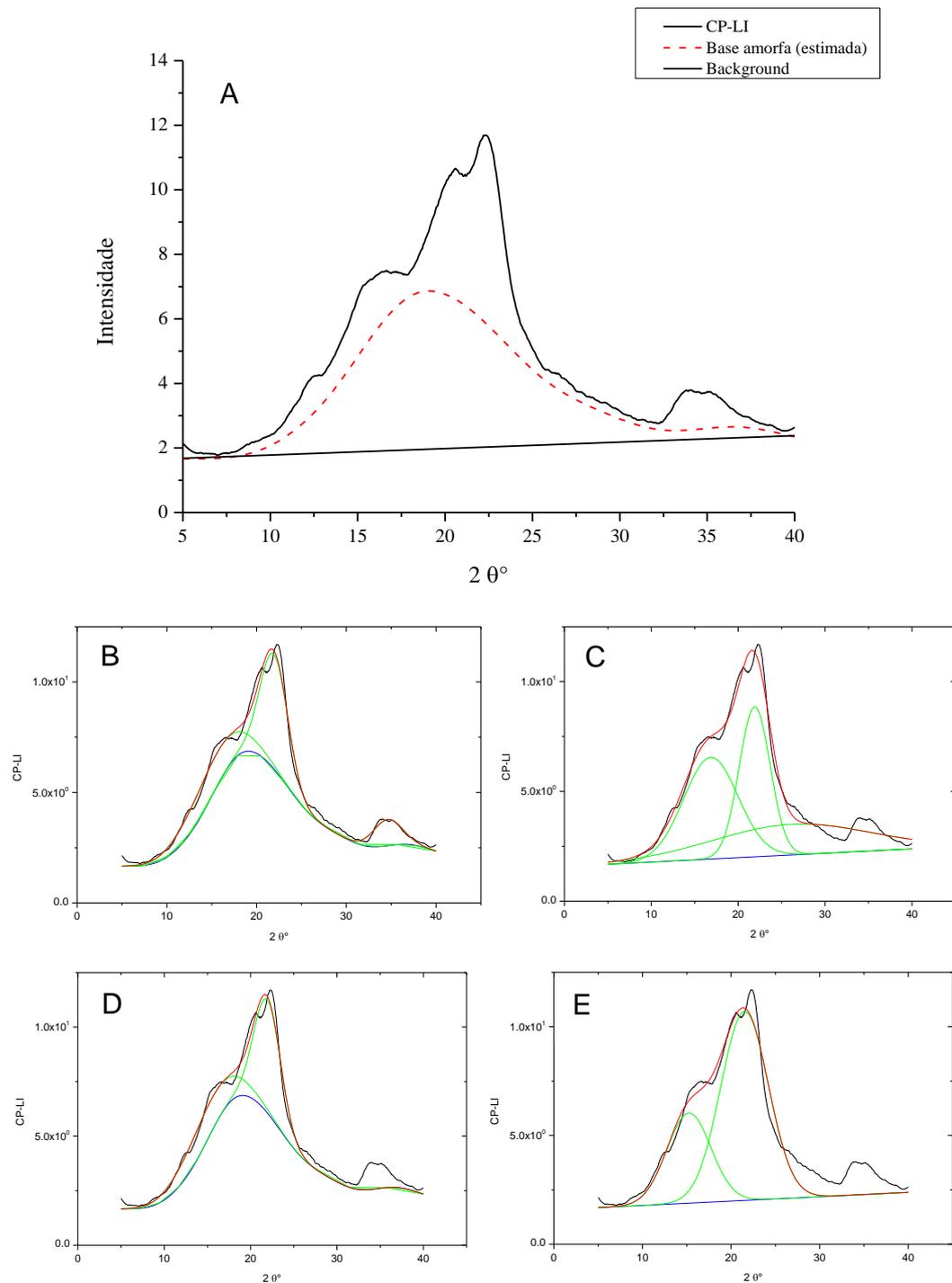
As Figuras 31 a 36 apresentam os difratogramas das amostras CP e EM com e sem tratamento isoladas, assim como as deconvoluções dos picos para os cálculos das áreas cristalinas e totais de cada amostra. Para as definições de *background*, base amorfa e aproximações Gaussianas, utilizou-se como base o trabalho de Ahvenainen, Kontro e Svedström (2016), que estudaram a comparação de métodos de determinação para cristalinidade de amostras por difração de raios-x em celulose.

Figura 31 – Difratoograma de raios-X da amostra CP isolado (A), aproximação gaussiana para obtenção do valor integrado da área dos picos cristalinos (B) e aproximação gaussiana para obtenção do valor integrado da área total (C)



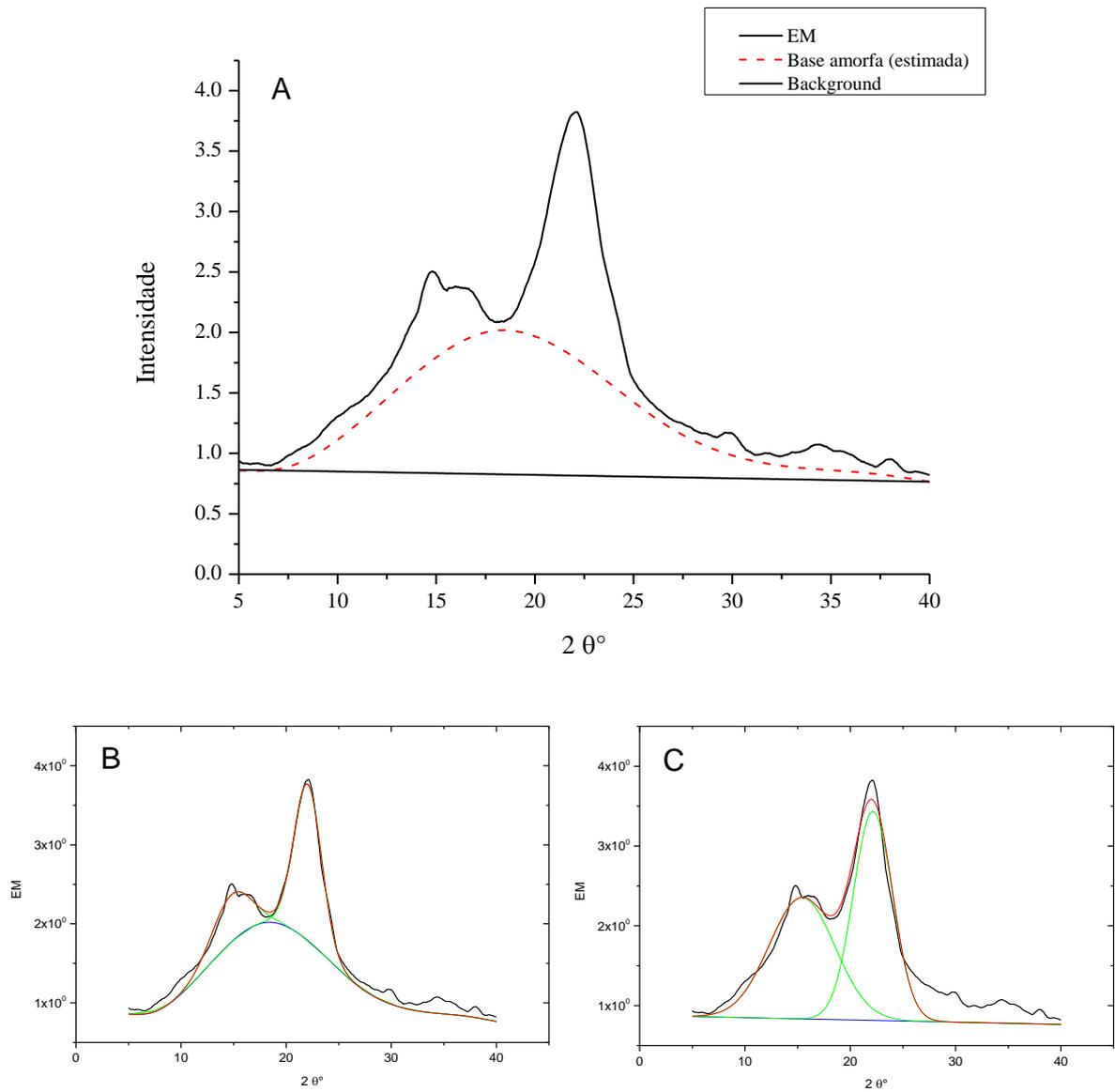
Fonte: Do Autor (2021).

Figura 32 – Difratoograma de raios-X da amostra CP-LI isolado (A), aproximação gaussiana para obtenção do valor integrado da área dos picos cristalinos para celulose I (B), aproximação gaussiana para obtenção do valor integrado da área total dos picos da celulose I (C), aproximação gaussiana para obtenção do valor integrado da área dos picos cristalinos para celulose II (D) e aproximação gaussiana para obtenção do valor integrado da área total dos picos da celulose II (E)



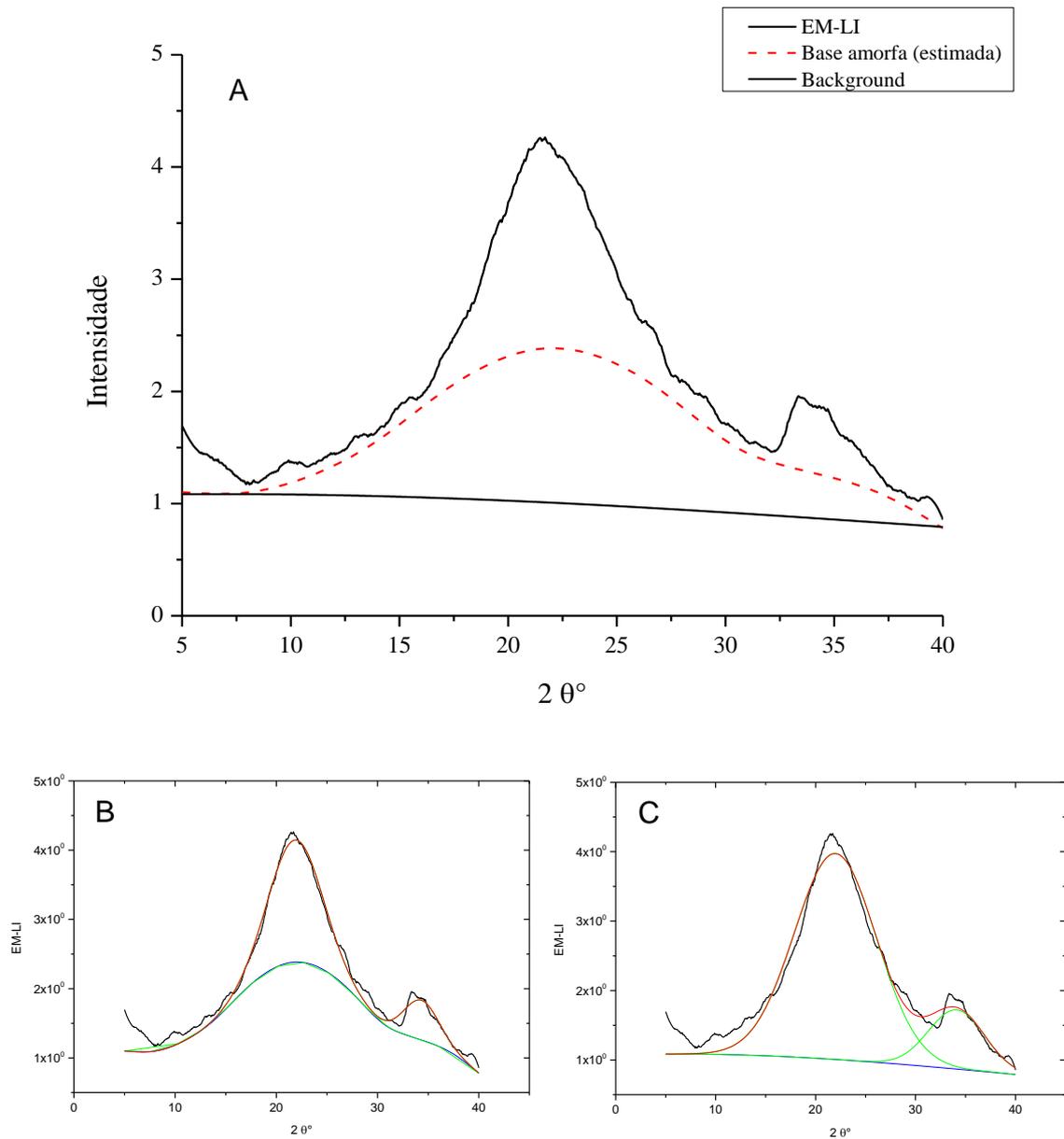
Fonte: Do Autor (2021).

Figura 33 – Difratoograma de raios-X da amostra EM isolado (A), aproximação gaussiana para obtenção do valor integrado da área dos picos cristalinos (B) e aproximação gaussiana para obtenção do valor integrado da área total (C)



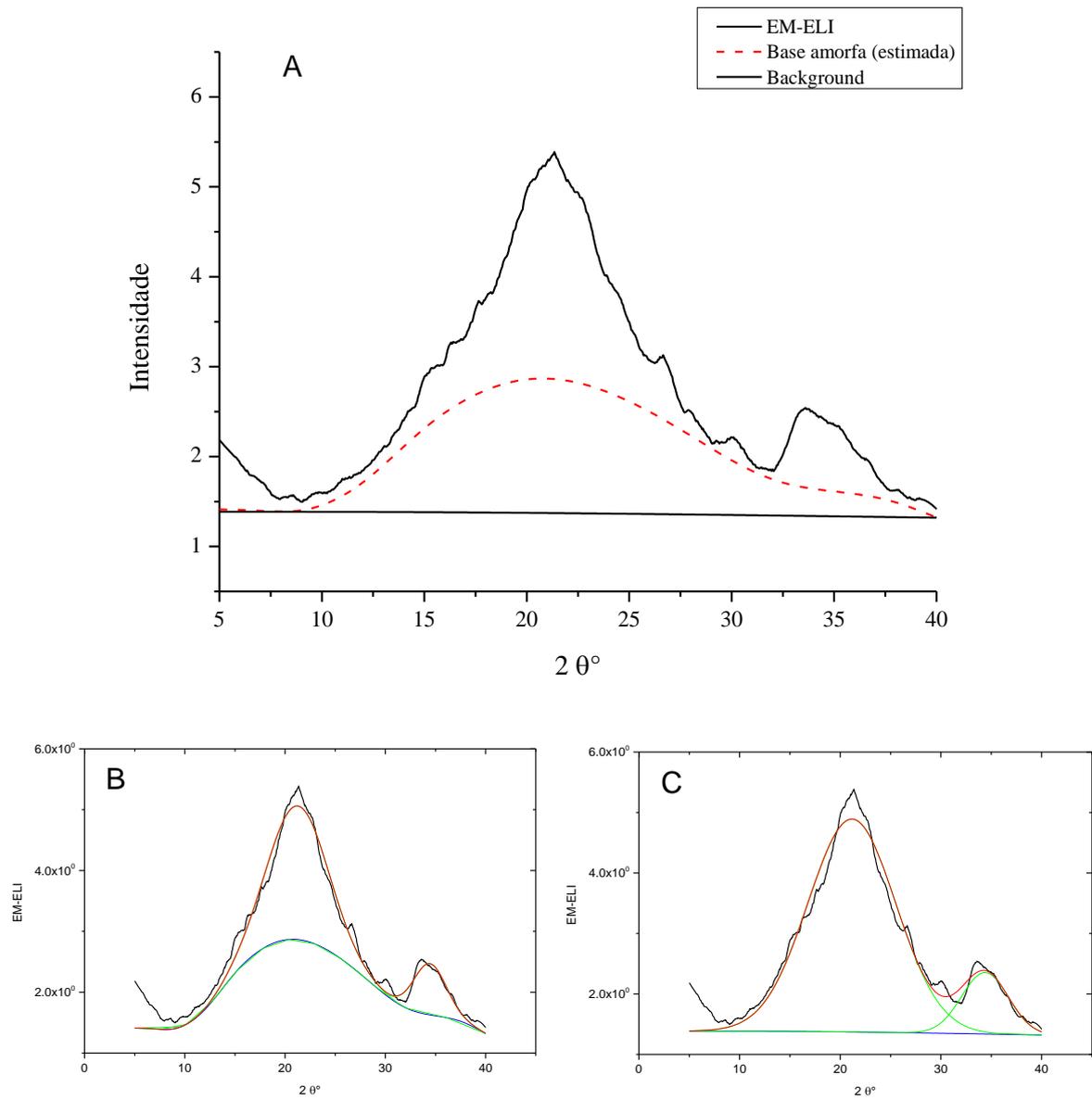
Fonte: Do Autor (2021).

Figura 34 – Difratoograma de raios-X da amostra EM-LI isolado (A), aproximação gaussiana para obtenção do valor integrado da área dos picos cristalinos (B) e aproximação gaussiana para obtenção do valor integrado da área total (C)



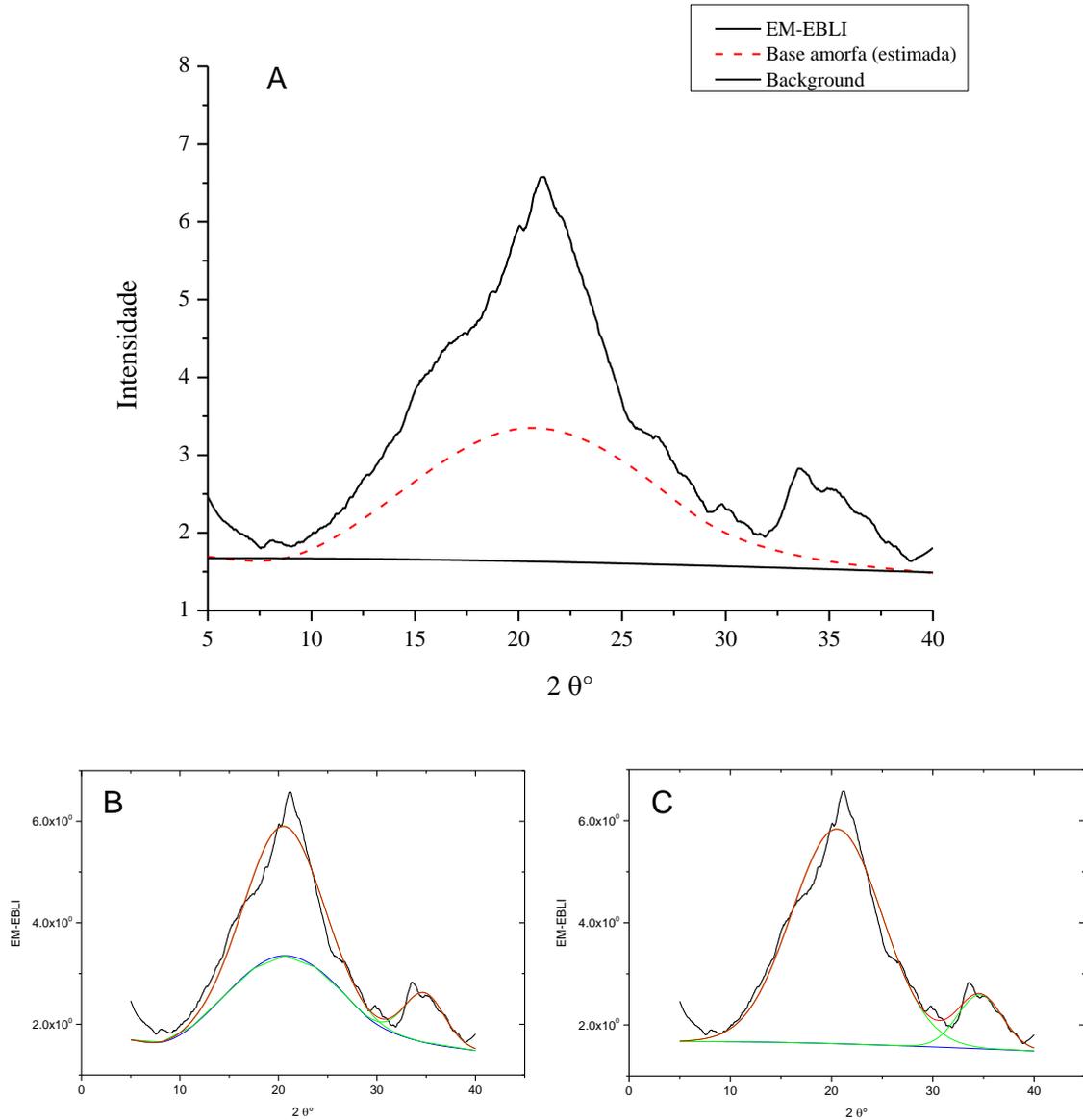
Fonte: Do Autor (2021).

Figura 35 – Difratoograma de raios-X da amostra EM-ELI isolado (A), aproximação gaussiana para obtenção do valor integrado da área dos picos cristalinos (B) e aproximação gaussiana para obtenção do valor integrado da área total (C)



Fonte: Do Autor (2021).

Figura 36 – Difratoograma de raios-X da amostra EM-EBLI isolado (A), aproximação gaussiana para obtenção do valor integrado da área dos picos cristalinos (B) e aproximação gaussiana para obtenção do valor integrado da área total (C)



Fonte: Do Autor (2021).

Conforme citado anteriormente, utilizou-se dois métodos para estimar a quantidade de material cristalino nas amostras. A Tabela 5 apresenta os valores obtidos por cada método, além de apresentar os valores de tamanho do cristalito obtidos a partir da equação de Scherrer.

Tabela 5 – Estimativa do índice de cristalinidade pelos métodos de Ruland, Segal e tamanho do cristalito

Amostra	I_c -Ruland (%)	I_c -Segal Cr _{CI} (%)	I_c -Segal Cr _{CII} (%)	Tamanho do cristalito (nm)
CP (Cr _{CI})*	87,45	78,03	-	4,17
CP-LI (Cr _{CI})	38,30	37,05	-	7,41
CP-LI (Cr _{CII})**	38,01	-	60,17	1,63
EM (Cr _{CI})	38,51	45,44	-	2,42
EM-LI (Cr _{CII})	38,43	-	61,91	2,10
EM-ELI (Cr _{CII})	43,06	-	56,91	2,45
EM-EBLI (Cr _{CII})	50,23	-	55,00	2,29

*Cr_{CI} – Cristalinidade Celulose I / **Cr_{CII} – Cristalinidade Celulose II

Fonte: Do Autor (2021).

Avaliando os resultados, é possível perceber que, após o tratamento com líquido iônico na amostra CP-LI, comparando com a amostra CP, houve uma mudança parcial na estrutura da celulose, passando do tipo I para o tipo II (LIU et al., 2015). Ainda se observa que, ao somar as quantidades de material cristalino das celuloses I e II obtidas pelo método de Ruland obtêm-se um índice de cristalinidade aproximado de 76,31%, mostrando um valor de 11,14% menor ao estimado para celulose I na amostra CP. Quando o mesmo cálculo é realizado pelo método de Segal, percebe-se que a soma de ambos os tipos de celulose cristalina apresenta um valor superior ao obtido na amostra CP, com índice de cristalinidade 19,19% maior ao total obtido. Estes dados sugerem que o método de Segal pode apresentar grandes variações de avaliação, principalmente na estimativa da celulose II, onde não há uma determinação clara do vale amorfo para este tipo de celulose.

Esta mesma discrepância verificada pelo método de Segal pode ser observado ao tentar estimar a quantidade de material cristalino para celulose II nas amostras EM-LI, EM-ELI e EM-EBLI, onde observa-se uma diferença considerável, principalmente na amostra EM-LI. Ao comparar as quantidades de material cristalino nas amostras EM e EM-LI pelo método de Segal, novamente é observado que a quantidade de material cristalino da celulose II é maior que a quantidade observada para celulose I na amostra EM, mostrando uma diferença de 16,47% superior nesta amostra. Já quando utilizado o método de Ruland para as mesmas amostras, é observado que a quantidade de material cristalino para celulose I na amostra EM é levemente superior ao encontrado na amostra EM-LI para celulose II, sugerindo que toda a celulose I

disponível na amostra foi convertida para celulose II, apresentando uma diferença de 0,1%. Estes resultados podem sugerir que o método de Ruland seria mais apropriado para calcular a quantidade de material cristalino para celulose II, pois considera as contribuições das áreas dos picos cristalinos e do halo amorfo para esta estimativa do valor de I_c .

Outro comportamento interessante que é possível perceber nas amostras EM-ELI e EM-EBLI é que houve um aumento na quantidade de material cristalino para celulose II, demonstrando um aumento gradual na quantidade de material cristalino conforme foram-se aplicando mais tratamentos. É de comum conhecimento na literatura que o tratamento por explosão a vapor pode remover parcialmente a hemicelulose das amostras de erva-mate, conforme demonstrado em estudo de Dahlem et al. (2019). Ainda, o tratamento por branqueamento é citado em algumas literaturas como o responsável por oxidar a lignina, sendo o principal responsável por remover de forma parcial ou total este componente amorfo (JONOBI et al., 2011). Isto sugere que quanto mais a celulose foi isolada com o aumento no número de tratamentos, maior a disponibilidade de conversão desta celulose cristalina I presente na erva-mate nativa para celulose II após o tratamento com líquido iônico.

Resultados semelhantes foram encontrados por Zhang et al. (2014) no estudo intitulado *Understanding changes in cellulose crystalline structure of lignocellulosic biomass during ionic liquid pretreatment by XRD*, onde os autores trataram casca de arroz, palha de milho e *switchgrass* com o líquido iônico *1-butyl-3-methylimidazolium acetate* ([C4mim][OAc]). Observou-se neste estudo que, conforme o aumento da temperatura do pré-tratamento, houve uma diminuição na cristalinidade de amostra, da mesma forma que uma mudança na estrutura da celulose I para II. Outro comportamento semelhante foi observado no estudo de Ma et al. (2011), onde foi avaliado a produção de filmes compósitos de celulose nanocristalina e celulose regenerada após tratamento com líquido iônico. Neste estudo, a amostra Com-N0, referida como a celulose regenerada após o tratamento com líquido iônico, apresentou um comportamento semelhante ao encontrado no presente trabalho, demonstrando um difratograma com um pico mais acentuado na região de aproximadamente $2\theta = 20^\circ$, que apresentou uma cristalinidade de 31,69% para celulose II.

Cheng et al. (2011) estudaram a transição da estrutura cristalina da celulose e morfologia da superfície em função do pré-tratamento com líquido iônico e observaram resultados semelhantes ao tratar *switchgrass*, pinos, eucalipto e avicel com o líquido iônico *1-ethyl-3-methylimidazolium acetate* [C2mim][OAc]. Os autores observaram que conforme o aumento no tempo de tratamento, maiores foram as modificações ocorridas nos difratogramas, levando

a apenas um pico na região de aproximadamente $2\theta = 20^\circ$. Estes resultados demonstram que a utilização de líquidos iônicos na dissolução da celulose leva a modificações na estrutura cristalina da celulose, tornando-a menos cristalina. Porém, segundo Liu et al. (2015), a estrutura cristalina da celulose II demonstra ser a mais estável entre as estruturas cristalinas de celulose, uma vez que a celulose II apresenta ligações de hidrogênio entre as camadas da estrutura, formando uma rede tridimensional, já a celulose I possui apenas ligações de hidrogênio na mesma camada. Liu et al. (2015) comentam ainda que a forma com que a celulose é recuperada após o tratamento via LI pode apresentar diferenças nos difratogramas, onde a celulose recuperada com um anti-solvente contendo água costuma apresentar picos mais intensos em $2\theta = 20,4^\circ$ e um pico extra em $2\theta = 12,2^\circ$, correspondentes aos planos cristalográficos de celulose II, quando comparados a outros métodos de recuperação, como, sistemas de anti-solvente usando CO_2 comprimido em várias pressões, etanol ou acetonitrila. Este comportamento pode estar relacionado à contribuição relativamente maior de água na formação de ligações de hidrogênio e à reconstituição da estrutura cristalina durante o processo de recuperação, comparando com outros anti-solventes.

Para estimar o tamanho dos cristalitos nas amostras CP e EM com e sem tratamento, utilizou-se a equação de Scherrer e o auxílio do software *OriginLab*® 8.5 para obter o valor da Largura a Meia Altura (FWHM - *full width at half maximum*) por meio da aproximação de Gauss. Conforme mostrado na Tabela 2, os valores do tamanho do cristalino variaram entre 1,63 a 7,14 nm. No trabalho de French e Cintrón (2013), onde foi estudado o polimorfismo da celulose, tamanho dos cristalitos e cristalinidade, os autores demonstraram que ao utilizarem valores de FWHM pré-estabelecidos (0,1 a 5,0), obtiveram tamanhos de cristalitos de 90,15 nm para 0,1 de FWHM e 1,8 nm para 5,0 FWHM. Cheng et al. (2011) ao tratarem biomassa (pinos, eucalipto, *switchgrass* e avicel) com líquido iônico também encontraram valores de FWHM entre 1,5 a 5,5, mostrando tamanhos de cristalitos semelhantes aos encontrados neste estudo.

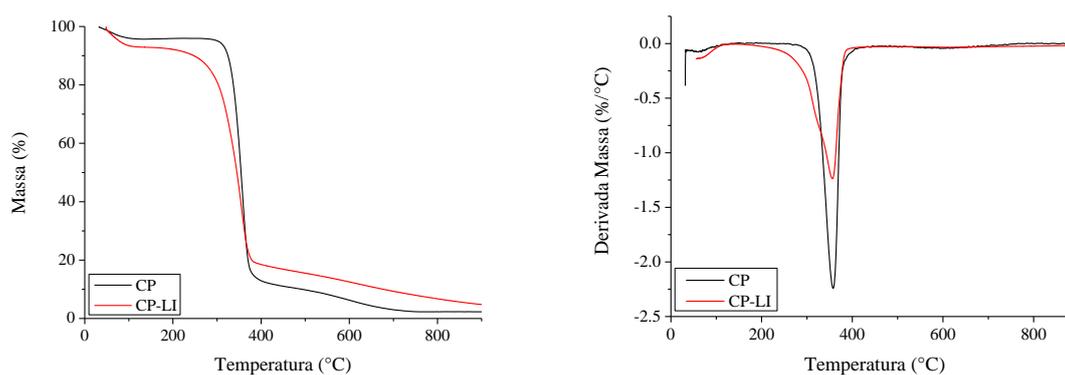
5.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

Com o intuito de verificar o comportamento térmico das amostras de CP e EM com e sem tratamento, foram realizadas as análises de termogravimetria (TG). A degradação térmica das amostras com tratamento seguiu o mesmo perfil de degradação das amostras sem tratamento. Além da perda de massa das amostras ocorrer em estágios de decomposição, uma série de eventos físicos e químicos também podem acontecer em algumas dessas etapas. Como

exemplos pode-se citar a perda de massa pela evaporação da água absorvida pelas amostras ou a degradação da celulose, que é constituída por alguns processos simultâneos, como a despolimerização amostras e decomposição das unidades glicosídicas. Ainda, pode ocorrer a oxidação e a ruptura dos resíduos carbonizados que formam os produtos gasosos de baixa massa molecular (ROMAN; WINTER, 2004; TEIXEIRA et al., 2010; POLETO et al., 2011; HENRIQUE, 2014)

A Figura 37 apresenta as curvas de TG e DTG para as amostras de CP e CP-LI, onde observa-se que na Figura 37 (A), das curvas de TG, a amostra CP apresenta dois estágios de decomposição, a primeira entre 350 a 400 °C e a segunda em 550 a 750 °C referentes a celulose e lignina, respectivamente. Já a amostra após o tratamento com o líquido iônico, apresentou um deslocamento da curva TG a temperaturas menores, mostrando menor estabilidade térmica inicial; observa-se também dois estágios de decomposição, sendo a primeira, mais intensa entre 200 a 400 °C e a segunda de 400 a 800 °C (SOHEILMOGHADDAM et al., 2013; OU et al., 2012). Na Figura 37 (B), pode-se observar nas curvas DTG, que houve um leve deslocamento para a esquerda da temperatura do pico onde ocorre a taxa máxima de degradação da celulose diminuindo a estabilidade térmica da amostra CP-LI quando comparado a amostra CP. Também é possível verificar que a taxa de decomposição da celulose tratada com LI foi mais lenta.

Figura 37 – Curvas de TG (A) e DTG (B) das amostras de CP e CP-LI

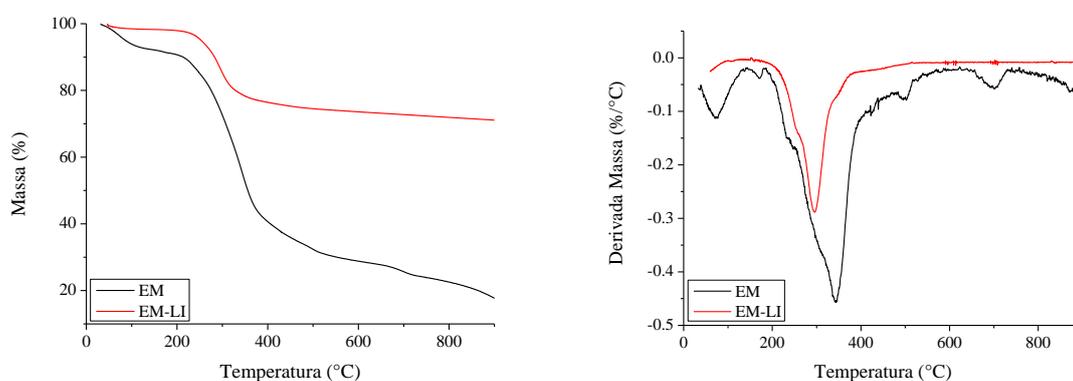


Fonte: Do Autor (2021).

Na Figura 38 são mostradas as curvas de TG e DTG para as amostras de EM e EM-LI. É possível observar na Figura 38 (A) que a amostra EM apresenta vários eventos de decomposição, destacando os mais representativos as perdas de massa referentes à celulose, hemicelulose e lignina, sendo mais visíveis nas curvas de DTG da Figura 38 (B) quando comparado a amostra tratada com LI (HANSEN et al., 2019). A mostra EM-LI apresenta

comportamento semelhante no início da perda de massa quando comparada à amostra EM, porém, destaca-se a quantidade de resíduo que foi obtido nesta amostra. Esta quantidade de resíduo obtido pela amostra EM-LI pode estar relacionado com uma má eficiência na lavagem das amostras no processo de recuperação da celulose, podendo estar presente algum tipo de componente do líquido iônico ainda na amostra. A Figura 38 (B) apresenta um deslocamento para a esquerda do pico referente à taxa máxima de degradação da amostra EM-LI quando comparado a EM, demonstrando também uma diminuição na estabilidade térmica após o tratamento com líquido iônico. Também é possível verificar que a taxa de decomposição da celulose tratada com LI foi mais rápida, devido ao pico ser mais estreito e intenso.

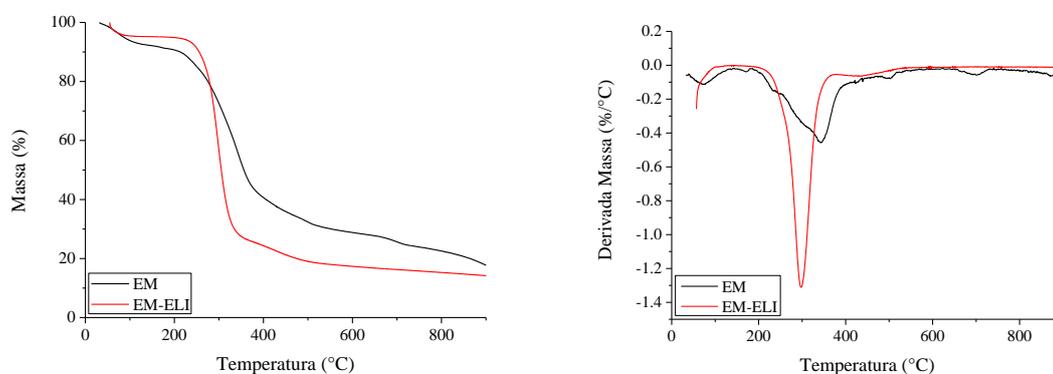
Figura 38 – Curvas de TG (A) e DTG (B) das amostras de EM e EM-LI



Fonte: Do autor (2021).

Já a Figura 39 apresenta as curvas de TG e DTG das amostras EM e EM-ELI, onde houve um aumento na quantidade de tratamentos, adicionando-se explosão a vapor antes do tratamento com líquido iônico. Pode-se observar na Figura 39 (A) que houve um aumento na taxa de degradação para a amostra EM-ELI, sendo mais rápida e com menos estágios de decomposição e menor teor de cinzas quando comparado à EM. Já na Figura 39 (B), das curvas DTG, observa-se que a amostra EM-ELI apresentou uma quantidade menor de estágios de perda de massa quando comparada à amostra EM, além de apresentar também um deslocamento para a esquerda da temperatura no pico mais intenso onde ocorre a taxa máxima de decomposição da celulose, demonstrando novamente uma diminuição na estabilidade térmica quando comparado com a amostra sem tratamento. Cabe mencionar que comparando o pico mais intenso de cada amostra, a tratada com LI mostrou ser mais estreito, indicando assim uma taxa de degradação mais rápida.

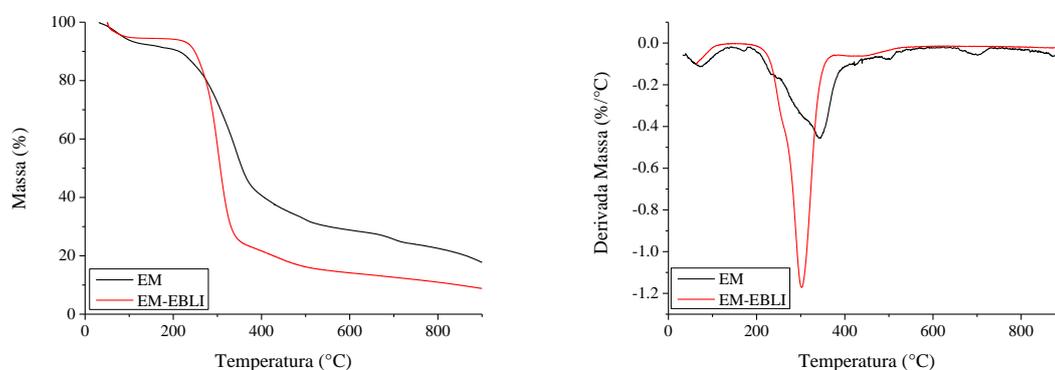
Figura 39 – Curvas de TG (A) e DTG (B) das amostras de EM e EM-ELI



Fonte: Do autor (2021).

Por fim, a Figura 40 apresenta as curvas de TG e DTG das amostras EM e EM-EBLI, onde foi adicionado o tratamento de branqueamento entre os tratamentos de explosão a vapor e o tratamento com líquido iônico. É possível perceber, na Figura 40 (A), que conforme observado na amostra EM-ELI, houve um aumento na taxa de degradação para a amostra EM-EBLI quando comparado a EM. Com relação à Figura 40 (B), percebe-se que a amostra EM-EBLI exibiu um comportamento semelhante à amostra EM-ELI, apresentando uma menor quantidade de estágios de perda de massa quando comparado à amostra EM. Além disso, verificou-se um deslocamento para a esquerda no pico de temperatura máxima de decomposição da celulose, demonstrando uma diminuição na estabilidade térmica quando comparado com a EM. Ainda, a amostra EM-EBLI apresentou menor quantidade de resíduos à 900 °C quando comparada a todas as amostras de EM, podendo estar relacionado com o tratamento por branqueamento, uma vez que o mesmo visa oxidar a lignina, diminuindo assim, a quantidade de lignina presente nesta amostra.

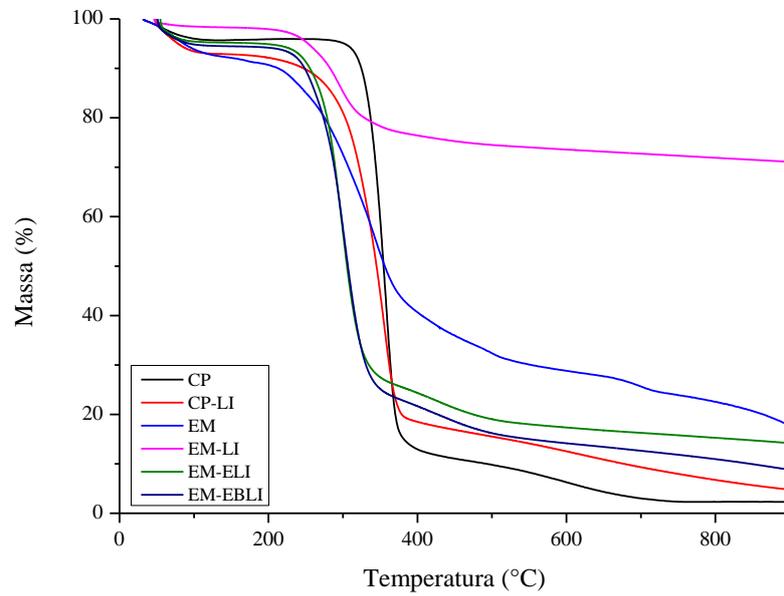
Figura 40 – Curvas de TG (A) e DTG (B) das amostras de EM e EM-EBLI



Fonte: Do autor (2021).

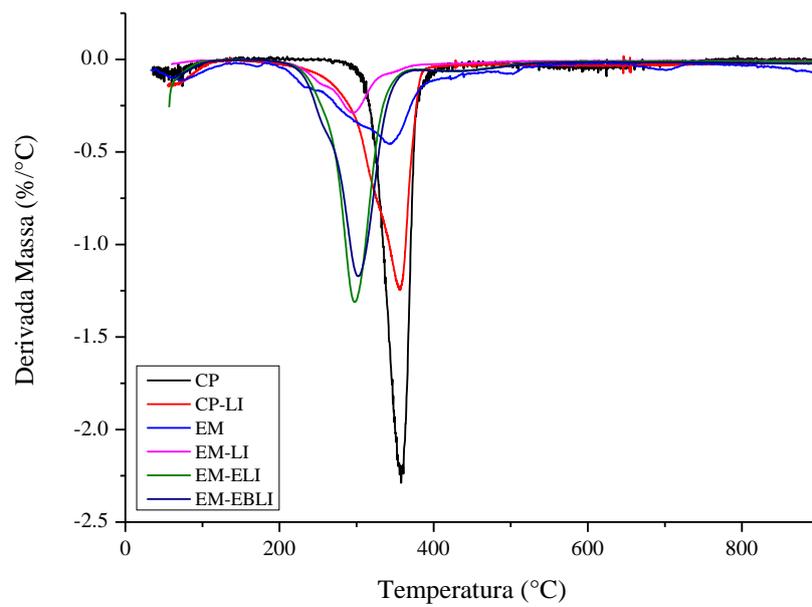
A Figura 41 apresenta uma visão geral das curvas de TG das amostras CP e EM com e sem tratamento. É possível observar que as amostras CP, EM-ELI e EM-EBLI apresentaram comportamentos semelhantes em relação à cinética de degradação, uma vez que mostraram uma maior taxa de degradação quando comparado as amostras CP-LI, EM e EM-LI. Já as amostras CP-LI e EM apresentaram comportamentos similares no início da perda de massa, demonstrando mudanças entre as curvas a partir de 200 °C, apresentando uma maior estabilidade, chegando próximo ao comportamento da CP por volta de 357 °C. Ainda, observa-se que, mesmo as amostras EM-ELI e EM-EBLI apresentando um comportamento cinético semelhante à amostra CP, as curvas apresentam uma estabilidade térmica inferior às demais amostras. É possível observar com mais clareza a estabilidade térmica das amostras na Figura 42, onde são apresentadas as curvas de DTG das amostras de CP e EM com e sem tratamento. Pode-se verificar que as curvas que apresentaram a maior estabilidade térmica foram CP, CP-LI, EM, EM-LI, EM-EBLI e EM-ELI, respectivamente. É possível, ainda, verificar outros estágios de degradação de menor intensidade nas curvas, principalmente nas amostras EM e EM-LI, indicando a presença de outros componentes como extrativos, hemicelulose e lignina. Na amostra EM estes são componentes que estão naturalmente presentes nas fibras. Já na amostra EM-LI, a presença de hemicelulose e lignina se deve ao fato de que nesta amostra não foram realizados tratamentos como explosão a vapor e branqueamento, que visam justamente remover de forma parcial ou total estes componentes (DEEPA et al., 2011).

Figura 41 – Curvas de TG das amostras de CP e EM com e sem tratamentos



Fonte: Do Autor (2021).

Figura 42 – Curvas de DTG das amostras de CP e EM com e sem tratamentos



Fonte: Do Autor (2021).

A Tabela 6 apresenta os valores das temperaturas dos picos onde a taxa de decomposição é máxima relacionadas à cada estágio de perda de massa das amostras CP e EM com e sem tratamento obtidos das curvas DTG. Verifica-se que, no primeiro estágio de decomposição, entre 61 a 85 °C, todas as curvas demonstraram uma perda de massa que pode estar relacionada com a presença de água nas amostras (MA et al., 2011; WANG et al., 2014). No segundo estágio de decomposição a amostra EM foi a única a apresentar temperatura em torno de 169 °C, que pode estar relacionado com a presença de extrativos, uma vez que a amostra EM não possui nenhum tipo de tratamento prévio, apresentando assim todos os componentes naturais da fibra. Já amostra EM-LI, que possui apenas o líquido iônico como tratamento, não apresentou pico nesta temperatura, conforme foi possível observar na Figura 38 (B).

Tabela 6 - Temperaturas dos picos de cada componente das amostras CP e EM com e sem tratamento

Amostra	T _p água (°C)	T _p extrativos (°C)	T _p hemicelulose (°C)	T _p celulose II (°C)	T _p celulose I (°C)	T _p lignina (°C)	T _p lignina (°C)
CP	61,08	-	-	-	357,65	-	623,52
CP-LI	71,99	-	-	319,00	355,75	-	644,38
EM	72,54	169,14	242,89	-	343,83	499,49	704,29
EM-LI	84,97	-	251,57	294,76	330,81	445,66	-
EM-ELI	69,72	-	-	297,78	-	436,60	-
EM-EBLI	73,55	-	253,71	303,54	-	449,69	-

Fonte: Do Autor (2021).

Outros picos que foram observados na Figura 38 (B) nas amostras EM e EM-LI são apresentados nas temperaturas de 242,89 °C e 251,57 °C, respectivamente. Estes picos podem estar relacionados à hemicelulose, uma vez que a amostra EM não possui tratamentos prévios. Na literatura, cita-se que a hemicelulose possui uma temperatura de degradação que varia entre 180-300 °C (JONOBI et al, 2011; POLETTO; ZATTERA; SANTANA, 2012). Na amostra EM-LI, esse pico também pode estar relacionado à hemicelulose, já que o tratamento com o líquido iônico C₄MImCl, de forma isolada, pode acabar solubilizando parcialmente a hemicelulose e até a lignina de menor massa molar. Percebe-se, ainda, que a amostra EM-EBLI apresentou um leve pico nesta mesma região, em torno de 253,71 °C, que provavelmente está relacionado à hemicelulose, como nas amostras EM e EM-LI. Isso pode estar atribuído ao tratamento de explosão a vapor, uma vez que este processo desfibrila a fibra de erva-mate e remove, parcialmente ou totalmente, a hemicelulose.

A Tabela 6 apresenta as temperaturas de degradação da celulose, sendo 357,65 °C para CP, 319,72 °C e 355,92 °C para CP-LI, 343,83°C para EM, 294,76 °C e 330,81 °C para EM-LI, 297,61 °C para EM-ELI e 302,33 °C para EM-EBLI. É possível perceber que existem diferenças entre estas temperaturas para o mesmo tipo de componente. A amostra CP-LI e EM-LI apresentam duas temperaturas distintas para a celulose, o que pode ser explicado pelos difratogramas de raios-x, os quais demonstraram que após o tratamento com líquido iônico houve uma alteração na estrutura da celulose I para a celulose II. Conforme Liu et al. (2015), a celulose II apresenta uma estabilidade térmica inferior quando comparado com a celulose I. A amostra CP-LI possui picos cristalinos em ambos os tipos de celulose, demonstrando que, provavelmente, não houveram condições suficientes para que o líquido iônico modificasse toda a celulose I em celulose II. Já para a amostra EM-LI, que não apresenta um pico de forma clara na região cristalina para celulose I, supõe-se que houve uma sobreposição entre os picos cristalinos para celulose II e I.

Na amostra EM, é possível observar um evento de degradação para a celulose semelhante às temperaturas da celulose I, o que também pode ser percebido nos difratogramas de raios-x, já que esta amostra apresentou picos nas regiões cristalinas da celulose I. Porém, assim como ocorreu uma alteração no tipo da estrutura cristalina da celulose após o tratamento com líquido iônico na amostra CP-LI, pode-se verificar essa alteração na amostra EM-LI. Esta mudança na estrutura cristalina para celulose II ocasionou um comportamento de diminuição na estabilidade térmica, da mesma forma que nas amostras EM-ELI e EM-EBLI. Por fim, verifica-se que as amostras EM-LI, EM-ELI e EM-EBLI apresentaram menores estabilidades térmicas, uma vez que estas amostras apresentaram um aumento na modificação da estrutura cristalina da celulose. Conforme foi possível observar pelos índices de cristalinidade, estas amostras apresentaram os maiores valores de I_c para a celulose II, sugerindo que boa parte ou toda a celulose disponível foi modificada após o tratamento por líquido iônico.

Resultados semelhantes foram encontrados por Muhammad et al. (2010) ao estudarem o comportamento da degradação térmica da celulose regenerada após tratamento por líquido iônico. Os valores de temperatura no evento de degradação da celulose após o tratamento pelo líquido iônico C_4MImCl , em condições semelhantes de temperatura de dissolução, assemelham-se aos encontrados neste estudo, principalmente nas amostras EM-ELI e EM-EBLI. Ou et al. (2012) obtiveram resultados similares ao produzirem biopolímeros de celulose recuperada usando tratamento com líquido iônico C_4MImCl . Os autores observaram que na amostra com 8% em massa de líquido iônico ocorreram dois eventos de degradação, em 300 e

388 °C, que se assemelham aos encontrados na amostra CP-LI, que também apresentou dois eventos de degradação, sendo o primeiro para celulose II (319,72 °C) e o segundo para celulose I (355,75 °C).

Conforme mostrado na Tabela 6, é possível observar também que todas as amostras apresentaram eventos de degradação em temperaturas superiores à da celulose, mesmo nas amostras CP e CP-LI. Temperaturas de degradação entre 400 a 800 °C podem estar relacionadas com as fases de degradação da lignina, uma vez que a lignina é uma estrutura complexa e com alta estabilidade térmica (BORSOI et al., 2019). De acordo com Poletto, Zattera e Santana (2012), em temperaturas acima de 500°C, o processo de degradação pode estar relacionado com a lenta decomposição de alguns anéis aromáticos da lignina. Próximo a 800°C, pode haver formação de estruturas aromáticas altamente condensadas.

A Tabela 7 apresenta os valores de temperatura de decomposição após 15% de perda de massa e o resíduo à 900 °C das amostras de CP e EM com e sem tratamento. As amostras CP, EM-LI e CP-LI apresentaram maiores temperaturas após 15% de perda de massa, o que provavelmente está relacionado com a maior presença de celulose nestas amostras. Já no caso da amostra EM-LI, este fato pode estar relacionado também à alta presença de resíduos, conforme já citado anteriormente. Este comportamento térmico pode ser visualizado comparando com as amostras EM, EM-ELI e EM-EBLI, uma vez que as amostras EM-ELI e EM-EBLI apresentaram, conforme mostrado nas Figuras 39 (B) e 40 (B), curvas de DTG com apenas um pico mais pronunciado, demonstrando uma maior proporção de celulose nestas amostras. Além disso, foram as amostras que receberam os tratamentos prévios para a remoção de componentes, como extrativos e hemicelulose, que possuem baixa estabilidade térmica (POLETO; ZATTERA; SANTANA, 2012). Com isso, observa-se que a amostra que apresentou menor temperatura no início da degradação foi a EM, sugerindo novamente que a falta de tratamentos prévios acarreta na presença de componentes de baixa estabilidade térmica, como extrativos e hemicelulose, ocasionando em maiores perdas de massa em baixas temperaturas.

Tabela 7 – Temperaturas com 15% de perda de massa e resíduos das amostras CP e EM com e sem tratamento

Amostra	T _{15%} (°C)	Resíduo à 900 °C (%)
CP	332,16	2,29
CP-LI	285,01	4,72
EM	250,89	17,33
EM-LI	300,90	70,05
EM-ELI	270,21	14,14
EM-EBLI	262,75	8,73

Fonte: Do Autor (2021).

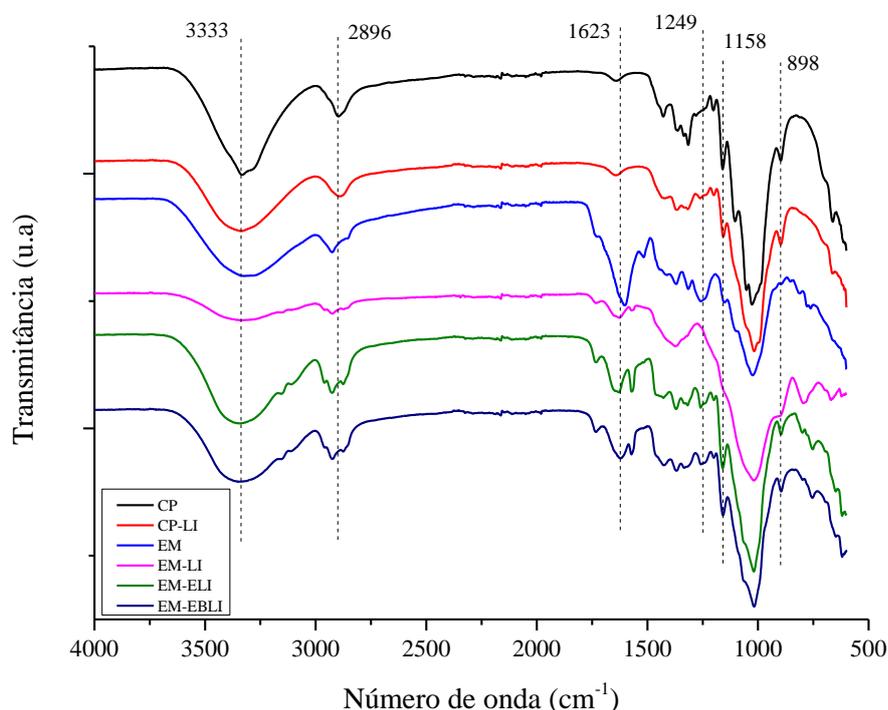
Em relação aos resíduos apresentados pelas amostras CP e EM com e sem tratamento, observa-se que as menores quantidades de resíduos foram nas amostras CP e CP-LI, como esperado, uma vez que estas possuem uma grande proporção de celulose por ser uma celulose comercial. Já avaliando-se as amostras de EM com e sem tratamento, é possível perceber que as amostras que obtiveram as maiores quantidades de resíduos foram a EM-LI e EM, respectivamente. No caso da amostra EM-LI, isto provavelmente está relacionado com a lavagem não eficiente na recuperação da celulose, o que pode ter colaborado para a presença de componentes do LI. Já para a amostra EM este fato pode estar relacionado com a maior proporção de componentes como hemicelulose e lignina, quando comparado com as amostras EM-ELI e EM-EBLI. Ainda, conforme citam Heinrichs e Malavolta (2001) a erva-mate apresenta elementos minerais, como, N, P, K, Ca, Mg e S que podem auxiliar nesta maior presença de resíduos após 900 °C. Conforme o aumento dos tratamentos, observou-se que houve uma diminuição nos valores de resíduos à 900 °C nas amostras, demonstrando um comportamento semelhante ao das amostras de CP, que mostraram um aumento na proporção de celulose e remoção de outros componentes. Não foi possível observar este comportamento na amostra EM-LI, porém através das amostras EM, EM-ELI e EM-EBLI foi possível verificar um comportamento de redução dos resíduos à 900 °C, como esperado, pela diminuição de outros componentes como a lignina.

5.3 INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Com o intuito de observar as mudanças na composição química das amostras com e sem tratamento, foi utilizada a técnica de FTIR-ATR para investigar as diferenças entre as amostras

CP, CP-LI, EM, EM-LI, EM-ELI e EM-EBLI. As amostras apresentaram bandas de absorção relacionadas às vibrações de alongamento e flexão de grupos químicos característicos de compostos lignocelulósicos, como celulose, hemicelulose e lignina. Entretanto, como pode ser observado na Figura 43, tanto as composições químicas das amostras quanto as intensidades de algumas bandas se mostraram diferentes.

Figura 43 – Espectros de FTIR-ATR para as amostras CP e EM com e sem tratamento



Fonte: Do Autor (2021).

As bandas para as amostras CP e EM com e sem tratamento estão de acordo com as encontradas na literatura (BUTYLINA; HYVÄRINEN; KÄRKI, 2012; CATTO et al., 2019; CÉLINO et al., 2014; LIU et al., 2019; OH et al., 2005; PHANTHONG et al., 2016; POLETTO; ZATTERA; SANTANA, 2012; SEKI et al., 2013; SIROKÝ et al., 2010) e podem ser vistas entre 3375-3330 cm^{-1} (vibração de alongamento O–H dos grupos hidroxila em moléculas de celulose), 3000-2842 cm^{-1} (vibração de alongamento de C–H na celulose II e CH_3 de grupos alquil em ligações alifáticas de celulose, lignina e hemicelulose), 1738-1709 cm^{-1} (grupos acetil e éster em hemiceluloses e em componentes aromáticos da lignina), 1636 e 1606 cm^{-1} (C=C em vibração de alongamento plano simétrico do anel aromático presente na lignina e absorção de

água), 1594-1508 cm^{-1} (alongamento C=O), 1440 cm^{-1} (CH_2 curvatura simétrica presente na celulose), 1376-1372 cm^{-1} (deformação em C–H na celulose II), 1249 cm^{-1} (vibração de alongamento C–O do componente de hemicelulose ou compostos de éter arilalquílico presentes na lignina) e 1158 cm^{-1} (C–O–C assimétrico da ligação β -glicosídica na celulose), 1022 cm^{-1} (vibração C – O principalmente de C(3)...O(3)H em celulose II) e 898 cm^{-1} (vibração de valência C–O–C da ligação β -glicosídica ou deformação em C(1) na celulose II).

A Tabela 8 apresenta um resumo das principais bandas de absorção atribuídas às amostras CP e EM com e sem tratamento.

Tabela 8 – Bandas de absorção de FTIR atribuídas a CP e EM

Número de onda (cm^{-1})	Atribuição do pico	Referência
3488	Vibração de grupos OH ligados por hidrogênio intramoleculares na celulose II	Siroký et al., 2010
3455-3410	O(2)H...O(6) ligação de hidrogênio intramolecular na celulose	Siroký et al., 2010
3375-3340	O(3)H...O(5) ligação de hidrogênio intramolecular na celulose	Butylina, Hyvärinen e Kärki., 2012; Céline et al., 2014; Liu et al., 2019; Seki et al., 2013; Siroký et al., 2010
3180-3170	Alongamento O – H	Siroký et al., 2010
3000-2842	Alongamento C – H em grupos metil e metileno e celulose II	Butylina, Hyvärinen e Kärki, 2012; Céline et al., 2014; Liu et al., 2019; Seki et al., 2013; Siroký et al., 2010
1738-1709	C = O alongamento de acetil ou ácido carboxílico e estiramento em cetonas não conjugadas, carbonilas, ésteres.	Butylina, Hyvärinen e Kärki, 2012; Céline et al., 2014; Liu et al., 2019; Seki et al., 2013; Siroký et al., 2010
1636-1604	O – H absorvido, C – O conjugado e C = C alongamento do anel aromático (lignina)	Butylina, Hyvärinen e Kärki, 2012; Céline et al., 2014; Liu et al., 2019
1594-1558	Alongamento C=O	Siroký et al., 2010
1521	C = C alongamento do anel aromático (lignina)	Butylina, Hyvärinen e Kärki, 2012; Céline et al., 2014
1463	Deformação CH_2 em lignina e carboidratos	Butylina, Hyvärinen e Kärki, 2012; Céline et al., 2014
1430-1416	CH_2 “ <i>scissoring</i> ” em C(6) na celulose II	Siroký et al., 2010
1368	Deformação C – H em celulose e hemicelulose	Butylina, Hyvärinen e Kärki, 2012

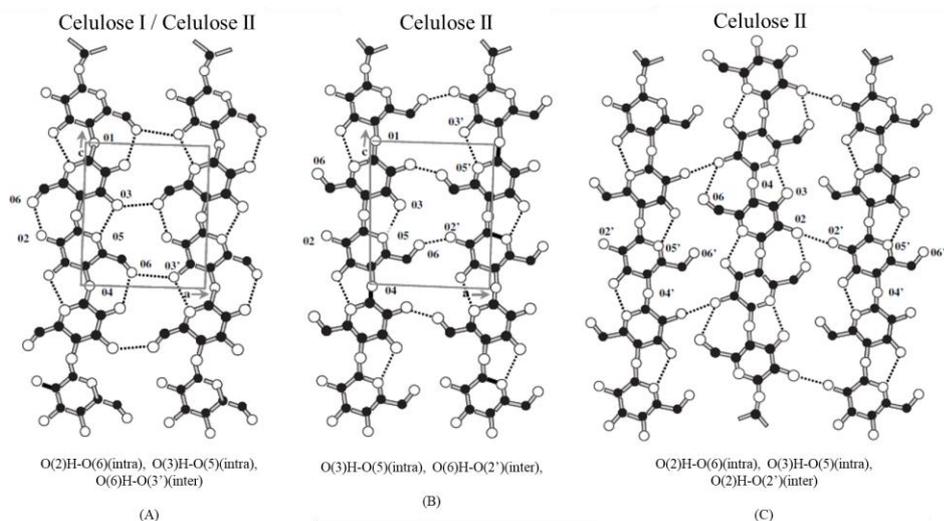
(continuação)

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição do pico	Referência
1340	Deformação C – H, C – O, vibrações de flexão ou alongamento de muitos grupos em lignina e carboidratos.	Poletto, Zattera e Sanatana, 2012
1316	CH ₂ “wagging”	Phanthong et al., 2016; Siroký et al., 2010
1253	“Breathing” do anel de guaiacil, trecho C – O na lignina e para ligação C – O no grupo guaiacil aromático metoxil	Butylina, Hyvärinen e Kärki, 2012; Céline et al., 2014; Liu et al., 2019; Seki et al., 2013
1235-1225	Deformação em plano O – H em C (6)	Siroký et al., 2010
1205-1200	Deformação em plano O – H	Siroký et al., 2010
1162-1125	C – O – C assimétrico da ligação β-glicosídica na celulose II	Siroký et al., 2010
1105	Deformação C – H, C – O, vibrações de flexão ou alongamento de muitos grupos em lignina e carboidratos.	Poletto, Zattera e Sanatana, 2012
1060-1015	Vibração C – O principalmente de C (3) ... O (3) H em celulose II	Siroký et al., 2010
1022	Atribuído a C = O, C – H, C – O – C, C – O deformação ou vibrações de alongamento de diferentes grupos em carboidratos	Poletto, Zattera e Sanatana, 2012
898-892	Alongamento do anel de glicose, deformação C – H na celulose e vibração de valência C – O – C da ligação β-glicosídica ou deformação em C (1) na celulose II	Butylina, Hyvärinen e Kärki, 2012; Céline et al., 2014; Siroký et al., 2010
670-668	Flexão fora do plano O – H	Siroký et al., 2010

Fonte: Do Autor (2021).

A Figura 44 apresenta uma ilustração das ligações de hidrogênio propostas por Kolpak e Blackwell (1976), onde algumas destas ligações intra e intermoleculares servem de auxílio à discussão dos espectros de FTIR isolados e comparativos das amostras de CP e EM com e sem tratamento.

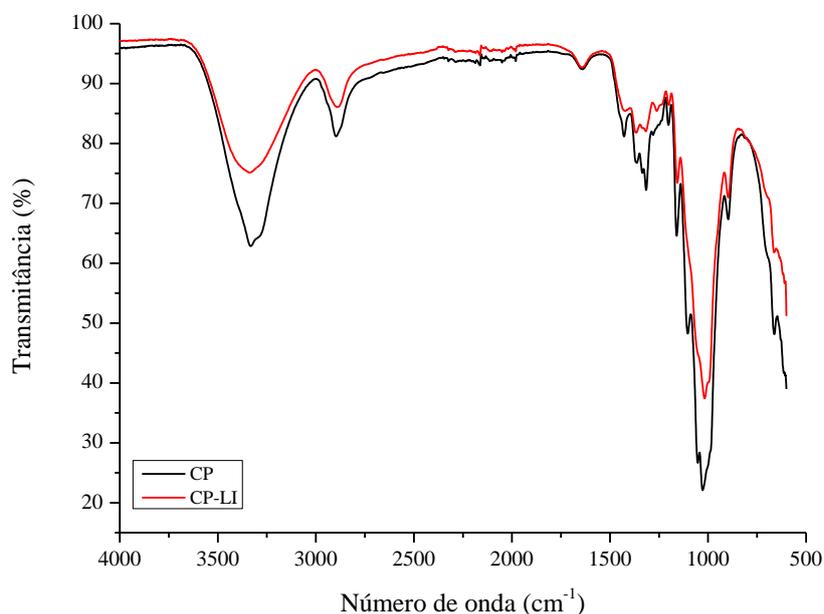
Figura 44 – Padrões de ligação de hidrogênio: 7 (A) plano 020 (cadeias descendentes), (B) plano 020 (cadeias superiores) e (C) 110 plano



Fonte: Adaptado de Oh et al. (2005).

A comparação entre os espectros de FTIR das amostras CP e CP-LI são apresentados na Figura 45. Nota-se que, após o tratamento de LI, houveram algumas alterações nas intensidade dos picos, como em 3333 cm^{-1} , sugerindo que, após o tratamento, houve uma diminuição nas ligações de hidrogênio intramoleculares na celulose I $\text{O}(3)\text{H}\dots\text{O}(5)$. Isso pode estar relacionado à mudança de estrutura cristalina da celulose I para II, conforme mostrado nas curvas de DRX. Este comportamento de diminuição na intensidade dos picos para a amostra CP-LI se repete em outras regiões, como 2892 , 1430 , 1315 e 1018 cm^{-1} , todos relacionados às ligações presentes na celulose I e II. Além disso, na região de 1643 cm^{-1} , houve o aparecimento de um pico que pode estar relacionado à presença de lignina (CATTO et al., 2019). Como pode ser observado, a alteração na intensidade deste pico é sutil após o tratamento por LI, o que poderia sugerir que houve uma leve diminuição na presença de lignina na amostra tratada, corroborando com os resultados apresentados nas curvas de DTG, onde as amostras CP e CP-LI apresentaram eventos de degradação em temperaturas de $623,52$ e $644,38\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente, que podem ser atribuídas à presença de pequena quantidade de lignina nestas amostras.

Figura 45 – Espectros de FTIR-ATR para as amostras CP e CP-LI

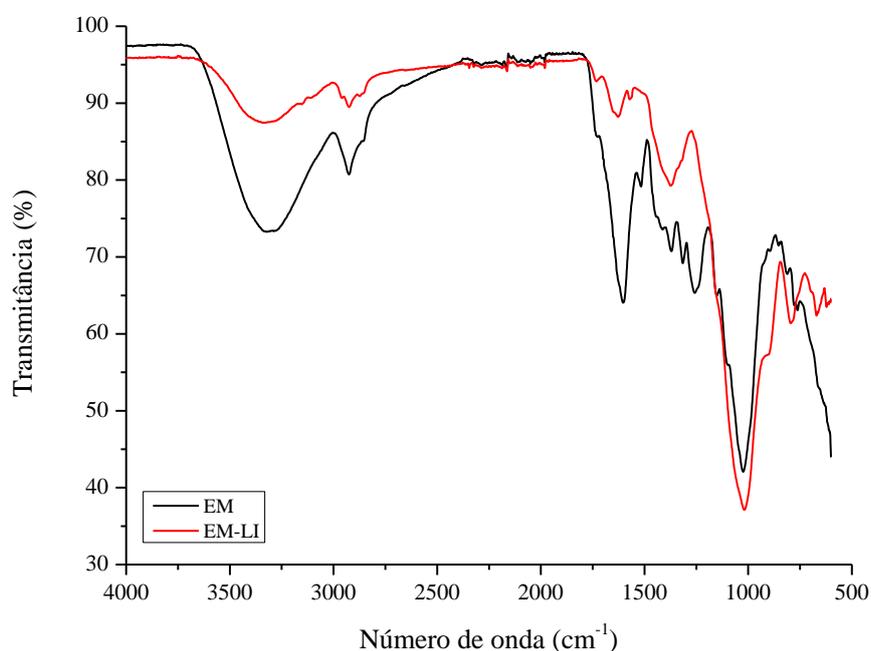


Fonte: Do Autor (2021).

A Figura 46 apresenta os espectros de FTIR para as amostras EM e EM-LI. É possível observar que a amostra EM-LI apresentou uma grande diferença nas intensidades dos picos, quando comparada à amostra EM. Isto pode estar relacionado com o que foi observado nas curvas de TG e DTG (Figura 38) onde a amostra EM-LI apresentou um resíduo a 900 °C superior a 70%, resultando em uma diminuição na intensidade dos picos, uma vez que a proporção de componentes lignocelulósicos estão em menor escala. Porém, mesmo que a maior parte dos picos apresente menor intensidade, verifica-se que componentes como celulose, hemicelulose e lignina ainda apresentam picos característicos, assim como foi possível observar nos eventos de degradação das curvas de DTG. Picos como os de 1734 e 1623 cm^{-1} demonstram que ainda há a presença de hemicelulose e lignina, respectivamente (CATTO et al., 2019). Outro pico que pode ser destacado neste espectro é em 1022 cm^{-1} , onde houve um aumento na intensidade, sugerindo que as bandas atribuídas a ligações C=O, C-H, C-O-C, C-O de diferentes grupos em carboidratos possa ter aumentado após o tratamento (POLETTI; ZATTERA; SANTANA, 2012). Ainda, é possível observar a presença de picos nas regiões de 1368 cm^{-1} que é atribuído à presença de amina terciária que pode ser encontrada no anel aromático do líquido iônico C_4MImCl . Já em 895 cm^{-1} se percebe a formação de picos sobrepostos, provavelmente relacionados à celulose e presença de cloretos ácidos, que também

podem ser atribuídos a componentes derivados do líquido iônico, e em 796 cm^{-1} um pico relacionado à ligação C–Cl, indicando que o íon cloreto pode ter se ligado às cadeias de celulose. Tanto o pico em 895 quanto em 796 cm^{-1} demonstraram maior intensidade quando comparado com as outras amostras EM com e sem tratamento, podendo este fato estar relacionado a uma lavagem não eficiente após a recuperação da celulose do LI (COATES, 2000; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005, Apêndice B, pág. 122).

Figura 46 – Espectros de FTIR-ATR para as amostras EM e EM-LI

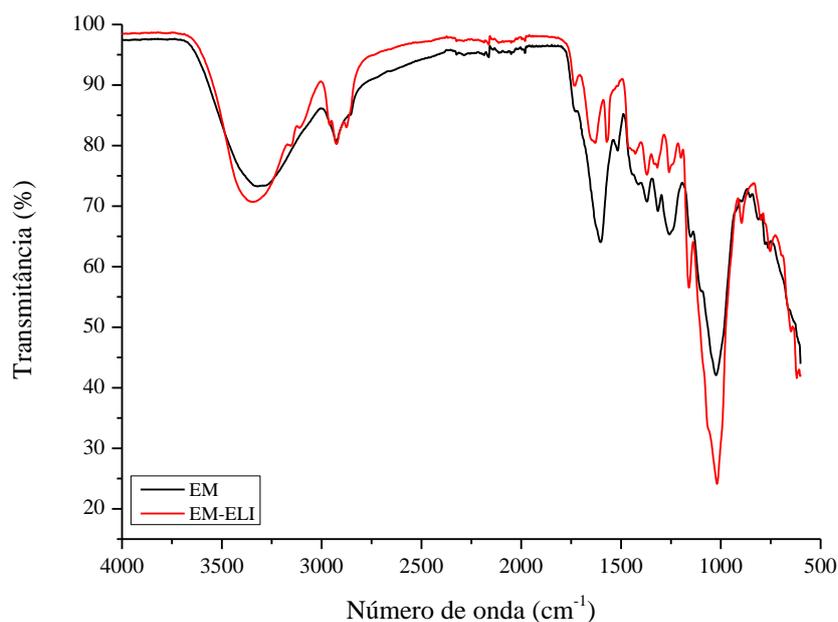


Fonte: Do Autor (2021).

A Figura 47 apresenta os espectros das amostras EM e EM-ELI. É possível observar que a amostra EM-ELI apresentou uma diminuição nas intensidades dos picos relacionados a componentes como hemicelulose (1731 cm^{-1}) e lignina (1628 cm^{-1}), comportamento já esperado, uma vez que a adição do tratamento por explosão a vapor tem o intuito de remover parcialmente estes componentes. Além disto, a amostra EM-ELI apresentou um aumento na intensidade de picos como 3350 , 1158 , 1018 e 898 cm^{-1} , todos relacionados com ligações presentes na celulose (SIROKÝ et al., 2010), sugerindo que, após os tratamentos, houve um aumento na presença de celulose. Ainda, em relação ao pico em 3350 cm^{-1} , é possível notar que houve um deslocamento para esquerda, indicando que podem ter ocorrido mudanças nas ligações intra e intermoleculares na celulose. Regiões próximas a 3400 cm^{-1} demonstram

ligações de hidrogênio intramoleculares na celulose II O(2)H...O(6), conforme é possível observar na Figura 44 (C). Este comportamento está de acordo com o que foi observado nos resultados de DRX, onde a amostra EM-ELI apresentou uma alteração na estrutura cristalina de celulose I para celulose II.

Figura 47 – Espectros de FTIR-ATR para as amostras EM e EM-ELI

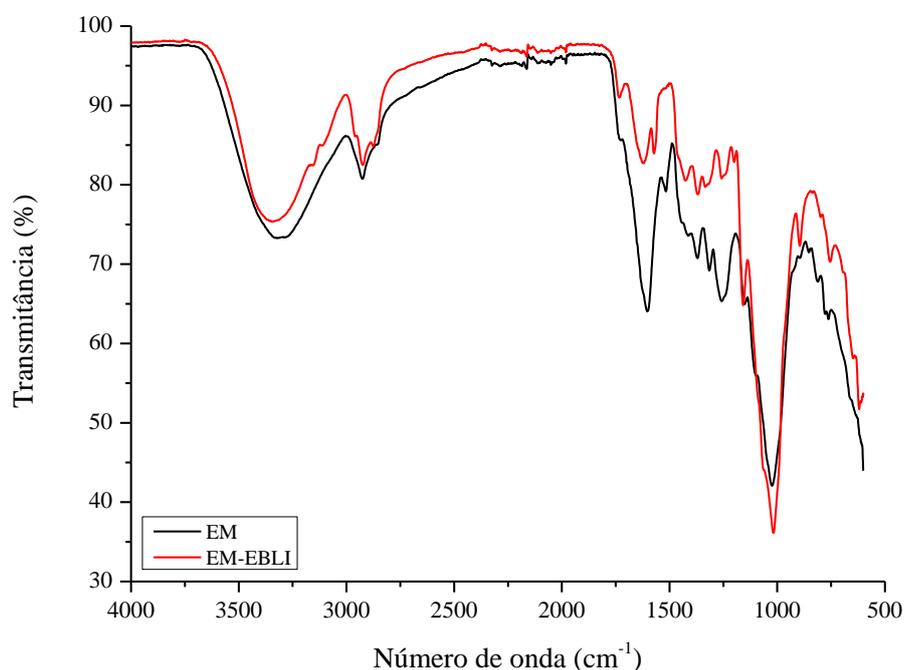


Fonte: Do Autor (2021).

A Figura 48 apresenta os espectros de FTIR das amostras EM e EM-EBLI, com a adição do branqueamento como tratamento. A amostra EM-EBLI apresentou os mesmos comportamentos que foram observados na amostra EM-ELI, uma vez que a adição do branqueamento também tem o intuito de auxiliar na remoção da lignina. Ainda, a amostra EM-EBLI apresentou uma diminuição nas intensidades das bandas relacionadas à hemicelulose e lignina quando comparados a amostra EM, principalmente nas regiões atribuídas a ligações presentes na lignina, como 1628 e 1527 cm^{-1} . Quando comparado com a amostra EM-ELI, a amostra EM-EBLI apresentou um leve aumento na intensidade do pico na região de 1628 cm^{-1} , referente as ligações C=C presentes nos anéis aromáticos da lignina, mas apresentou uma diminuição na região de 1527 cm^{-1} , atribuída a ligações de “breathing” do anel de guaiacil no alongamento C–O da lignina. Isso sugere a provável oxidação da lignina causada pelo tratamento com branqueamento nestas ligações. Igualmente, como apresentado na amostra EM-

ELI, as bandas atribuídas a ligações na celulose apresentaram um aumento de intensidade quando comparado com a amostra EM, sugerindo um aumento na presença de celulose. Ainda, na região de 3350 cm^{-1} , foi possível observar um deslocamento do pico para esquerda da mesma forma que verificado na amostra EM-ELI, indicando a ocorrência de uma provável mudança nas ligações intramoleculares da celulose (SIROKÝ et al., 2010).

Figura 48 – Espectros de FTIR-ATR para as amostras EM e EM-EBLI



Fonte: Do Autor (2021).

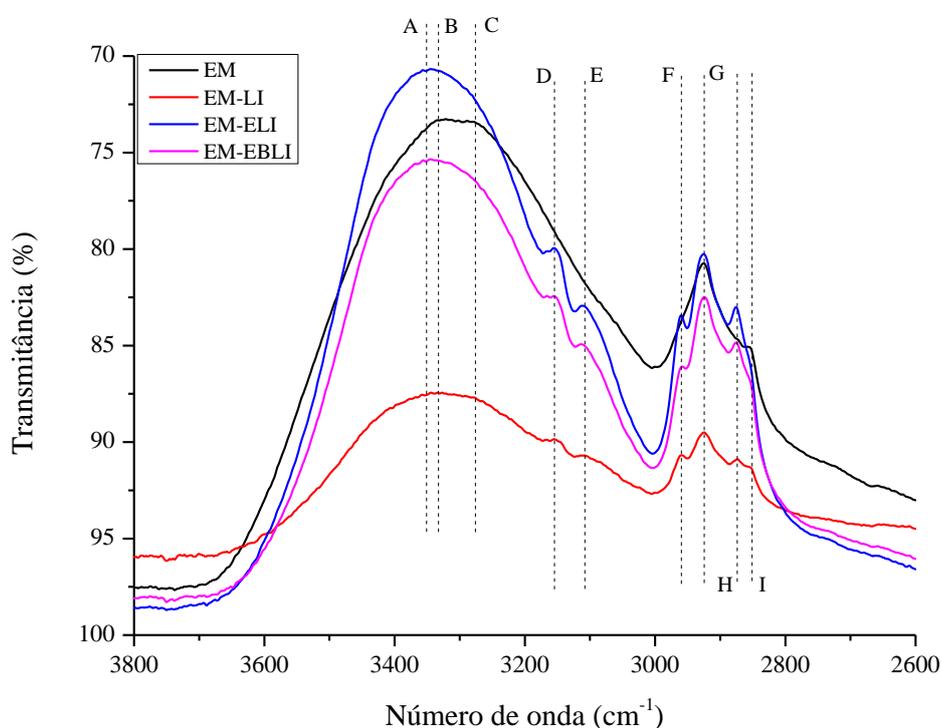
Com o intuito de comparar de forma mais detalhada as amostras EM com e sem tratamento, a Figura 49 apresenta os espectros de FTIR apenas entre as regiões de 3800 a 2600 cm^{-1} . As mesmas comparações foram realizadas por Oh et al. (2005) e Siroký et al. (2010) para uma melhor visualização dos picos. Ainda, para esta comparação, adotou-se uma inversão do eixo y, para que ficasse mais intuitivo o aumento ou diminuição das intensidades dos picos.

Observa-se que, entre a região de 3600 a 3000 cm^{-1} , há a formação de um pico largo, o que sugere a sobreposição de outros picos nesta região. As amostras EM-LI, EM-ELI e EM-EBLI apresentaram um leve deslocamento do pico para a esquerda, o que, conforme já citado, pode sugerir ligações de hidrogênio intramoleculares na celulose II $\text{O}(2)\text{H}-\text{O}(6)$. Os picos entre as regiões de 3375 a 3330 cm^{-1} sugerem a presença de ligações de hidrogênio

intramoleculares na celulose I O(3)H—O(5), conforme é possível observar nas Figuras 44 (C) e (A), respectivamente (SIROKÝ et al, 2010). Ainda, segundo Oh et al. (2005), entre a região de 3200 a 3000 cm^{-1} , é possível observar a formação de picos que estão relacionados às ligações de hidrogênio intermoleculares O(6)H—O(3') e ligações de hidrogênio intermoleculares (2)H—O(2') ou O(6)H—O(2') atribuídas à celulose tipo II. As amostras EM-LI, EM-ELI e EM-EBLI apresentaram um aumento na intensidade das bandas nestas regiões, sugerindo uma maior quantidade deste tipo de ligações, o que corrobora com os resultados de difração de raios-x e com as curvas de DTG destas amostras, que demonstram que uma alteração na estrutura cristalina da celulose ocorreu.

Ainda, a Figura 49 apresenta a formação de novos picos nas amostras tratadas entre 3000 a 2800 cm^{-1} . Segundo Siroký et al. (2010), picos nesta região estão relacionados às ligações de alongamento C—H na celulose II e celulose amorfa.

Figura 49 – Comparação das amostras EM com e sem tratamento entre as regiões 3800 a 2600 cm^{-1}

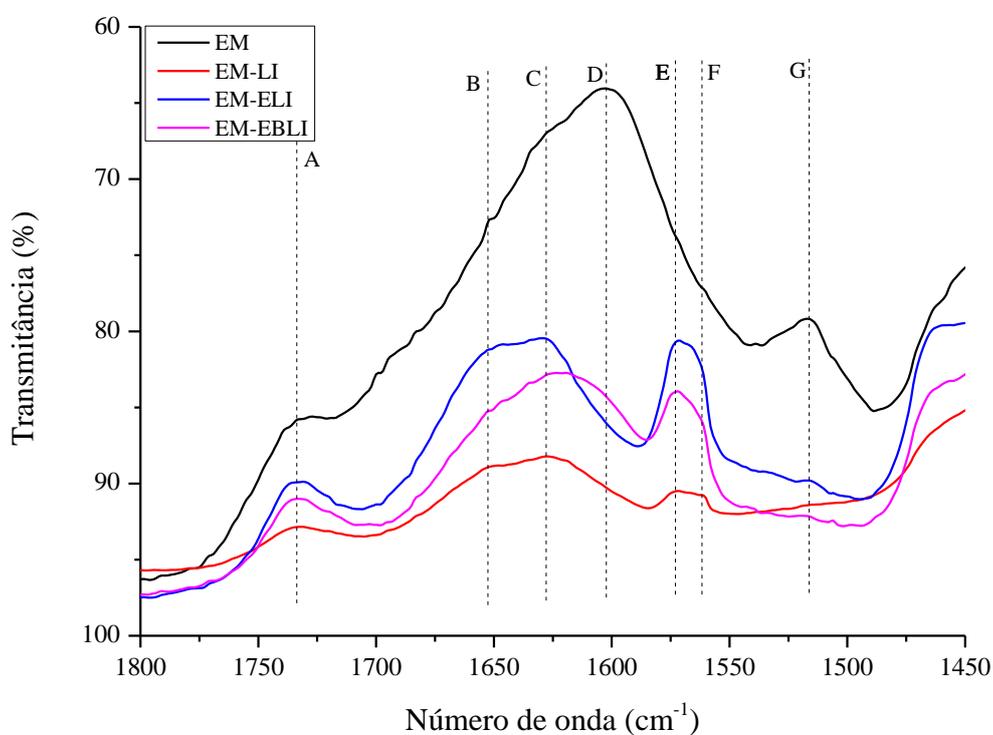


Legenda em cm^{-1} : A (3350); B (3332); C (3276); D (3155); E (3109); F (2961); G (2926) H (2875) e I (2852)

Fonte: Do Autor (2021).

Já a Figura 50 apresenta uma comparação das amostras EM com e sem tratamento entre as regiões 1800 a 1450 cm^{-1} , que são características de ligações atribuídas a hemicelulose e lignina. Percebe-se que todos os picos das amostras tratadas tiveram uma diminuição de intensidade quando comparadas à EM. A primeira diminuição é observada na região de 1734 cm^{-1} , que segundo Catto et al. (2019), é atribuída ao alongamento C=O, presente em grupos acetil e éster em hemiceluloses, e em componentes aromáticos de lignina. Desse modo, percebe-se que as amostras tratadas demonstraram uma provável remoção destes componentes. Os picos entre 1653 e 1517 cm^{-1} são atribuídos ao alongamento C=O presente nos anéis aromáticos da lignina, sugerindo que as amostras que passaram pelos tratamentos apresentaram uma redução neste componente, sendo que a amostra EM-EBLI apresentou os melhores resultados, provavelmente por ser a única que possuía o tratamento de branqueamento, que visa oxidar a lignina.

Figura 50 – Comparação das amostras EM com e sem tratamento entre as regiões 1800 a 1450 cm^{-1}

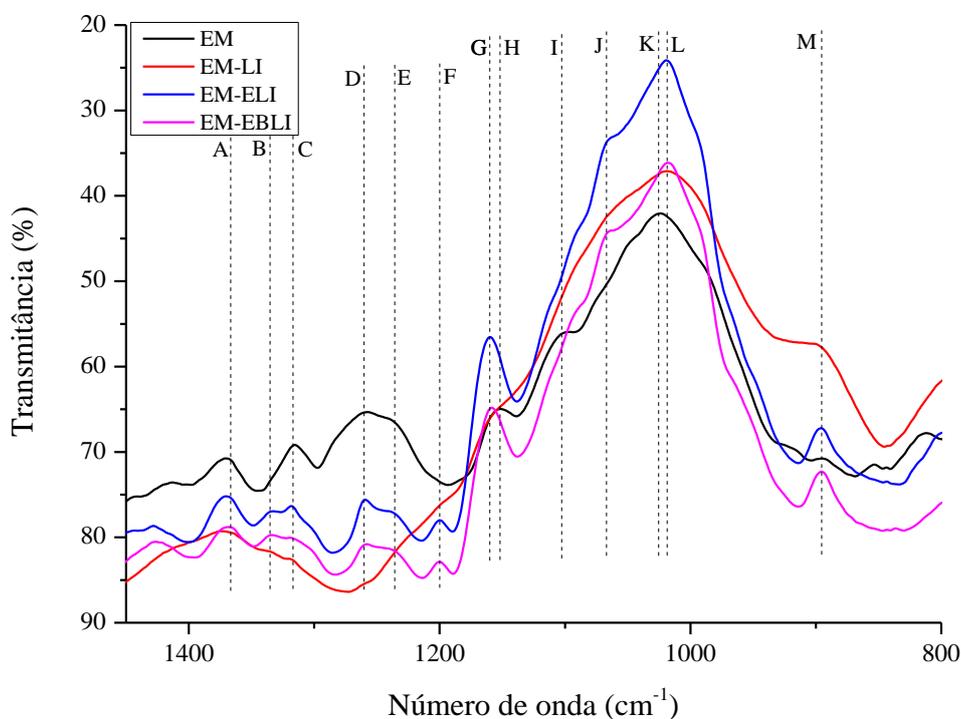


Legenda em cm^{-1} : A (1734); B (1653); C (1628); D (1602); E (1573); F (1562); G (1517)

Fonte: Do Autor (2021).

Por fim, a Figura 51 apresenta a comparação das amostras EM com e sem tratamento entre as regiões 1450 a 850 cm^{-1} , que são características de ligações atribuídas a celulose. Todas as amostras apresentaram picos entre 1370 e 1236 cm^{-1} , atribuídos a diferentes tipos de ligações na celulose. As amostras EM-ELI e EM-EBLI apresentaram a formação de um pico na região de 1201 cm^{-1} , relacionados à flexão COH no plano C_6 da celulose II (OH et al., 2005). Outros picos que apresentaram mudanças expressivas de intensidade foram em 1160-1154 cm^{-1} , atribuídos a grupos C–O–C assimétricos da ligação β -glicosídica na celulose II, em 1025-1019 cm^{-1} , atribuídos a vibração C–O principalmente de C(3)—O(3)H na celulose II e na região de 898 cm^{-1} , atribuído à vibração de valência C–O–C da ligação β -glicosídica ou deformação em C(1) na celulose II (SIROKÝ et al., 2010). Estes aumentos nas intensidades de picos atribuídos à celulose II em amostras com tratamento corroboram com a ideia de que o tratamento por LI resulta na transformação da celulose I presente na EM em celulose II.

Figura 51 – Comparação das amostras EM com e sem tratamento entre as regiões 1450 a 800 cm^{-1}



Legenda em cm^{-1} : A (1370); B (1337); C (1317); D (1261); E (1236); F (1201); G (1160); H (1154); I (1104); J (1067); K (1025); L (1019) e M (898)

Fonte: Do Autor (2021).

Liu et al. (2015) avaliaram a preparação e caracterização de celulose regenerada a partir de LI usando diferentes métodos e obtiveram resultados semelhantes em alguns picos nos espectros de FTIR para as amostras tratadas. Também foi observado um deslocamento para a esquerda dos picos na região de 3300-3400 cm^{-1} após o tratamento por LI, além de picos mais pronunciados em torno das regiões de 1158 e 898 cm^{-1} , sugerindo um aumento na presença de ligações atribuídas a celulose II (LIU et al., 2015).

Ainda, resultados semelhantes foram encontrados por Soheilmoghaddam et al. (2013), ao estudarem o desenvolvimento de filmes de bionanocompósitos compostos por nanotubos de celulose regenerada/aloesita com LI. Os espectros de FTIR observados pelos autores demonstraram que a amostra de celulose recuperada apresentou picos semelhantes aos obtidos neste estudo, principalmente nas regiões de 3400, 2900, 1160 e 898 cm^{-1} .

Por fim, Raut et al. (2015), ao estudarem a utilização de um líquido iônico de morfólio ([AMMorp][OAc]) para dissolução de celulose, obtiveram espectros de FTIR com comportamentos semelhantes aos deste trabalho. O pico na região de 3316 cm^{-1} mostrou-se levemente deslocado à esquerda, picos em 2896, 1156 e 896 cm^{-1} característicos da celulose e pico em 1642 cm^{-1} , que também foram observados nas amostras CP e CP-LI.

5.4 ESPALHAMENTO DE LUZ DINÂMICO (DLS)

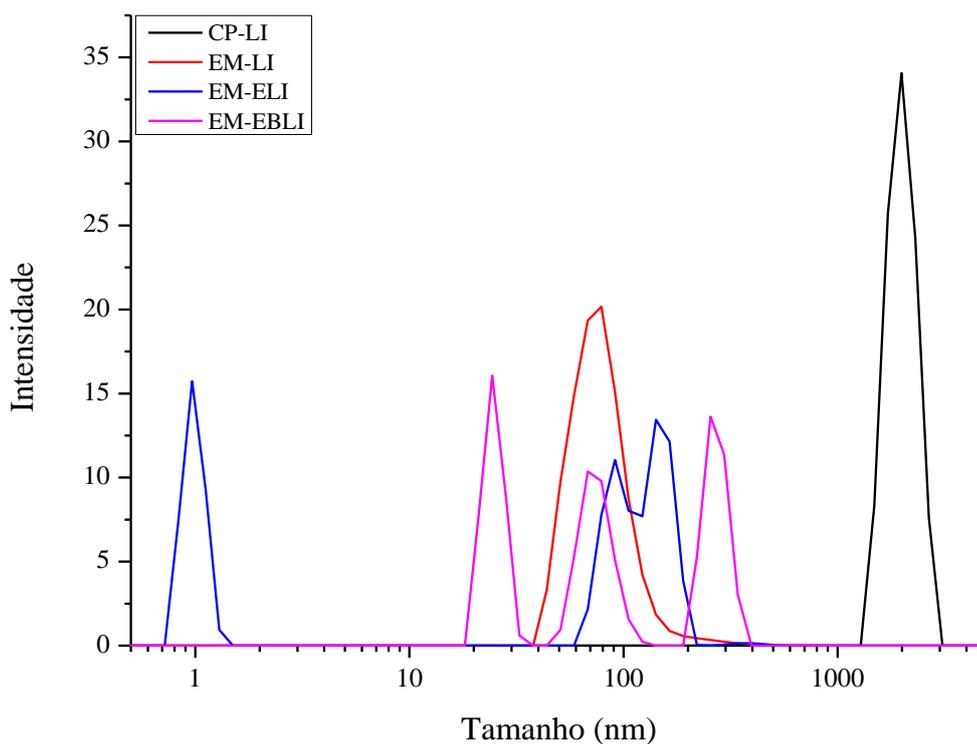
Os ensaios por DLS servem, de modo geral, para verificar o tamanho e a estabilidade das partículas no meio, estabilidade esta que é, comumente, atribuída ao movimento browniano das nanopartículas (MORAIS et al., 2013). Esta técnica é conhecida pelas vantagens em obter resultados rápidos, fáceis e reproduzíveis para partículas esféricas em suspensões (BRAUN; DORGAN; CHANDLER 2008; CHU; LIU, 2000). Entretanto, quando é utilizada para verificar estruturas semelhantes a hastes ou fibras, existem algumas limitações na estimativa do tamanho, além de depender fortemente da orientação das fibras no fluido (FRONE; PANAITESCU; DONESCU, 2011).

A limitação desta técnica para estimar o tamanho de materiais lignocelulósicos está relacionado com a orientação da fibra na suspensão, uma vez que, a fibra poderá ser observada em seu diâmetro (menor tamanho) ou em seu comprimento (maior tamanho), proporcionando assim diversos picos com tamanhos distintos. Além disto, autores como Espino et al. (2014) citam que a celulose tem uma característica de fácil aglomeração quando disposta em soluções aquosas, o que pode dificultar ainda mais a utilização desta técnica. Alguns autores costumam

utilizar correlações de dados obtidos com técnicas como TEM e AFM para verificar o tamanho médio das partículas. Entretanto, comentam que, com um tratamento matemático adequado, a técnica por DLS pode substituir os ensaios de TEM ou AFM para obter uma estimativa das dimensões dos nanomateriais (BRAUN; DORGAN; CHANDLER, 2008; KUNAVVER; ANŽLOVAR; ŽAGAR, 2016; MORAIS et al., 2013).

Para esta pesquisa, utilizou-se apenas a técnica de DLS para estimar o tamanho das amostras de CP e EM com tratamento, uma vez que não foi possível realizar os ensaios de TEM e AFM como estava proposto para este estudo, devido à pandemia de SARS-Cov-2. A Figura 52 apresenta os valores médios obtidos para o tamanho das amostras de CP e EM com tratamento.

Figura 52 – Curvas de DLS para as amostras de CP e EM com tratamento



Fonte: Do Autor (2021).

Observa-se que as amostras de EM com tratamentos apresentaram maior proporção de tamanhos inferiores a 100 nm, indicando a obtenção de nanocelulose nas amostras que possuíam um ou mais dos seguintes tratamentos: explosão a vapor, branqueamento e líquido

iônico. Porém, não foi possível definir qual tipo de nanocelulose foi obtida neste estudo, já que as técnicas ideais para esta finalidade seriam TEM ou AFM. Ainda, a amostra CP-LI apresentou maior proporção de tamanho de 2000 nm, o que não denominaria esta amostra como um nanomaterial, já que a utilização dessa denominação implica que o material precisa ter uma das suas dimensões com tamanhos inferiores a 100 nm (BHAT et al., 2018). Entretanto, como citado anteriormente, o ensaio de DLS para fibras possui esta limitação, onde as partículas maiores podem ofuscar o sinal vindo de partículas menores, dificultando na determinação do tamanho da amostra (ESPINOSA et al., 2017). Estudos como de Guo et al. (2013) e Song et al. (2013) trataram a celulose com os líquidos iônicos EMIMAc e C₄MImCl, respectivamente, sendo observados a obtenção de nanomateriais através de DLS, ambos obtendo valores inferiores a 100 nm.

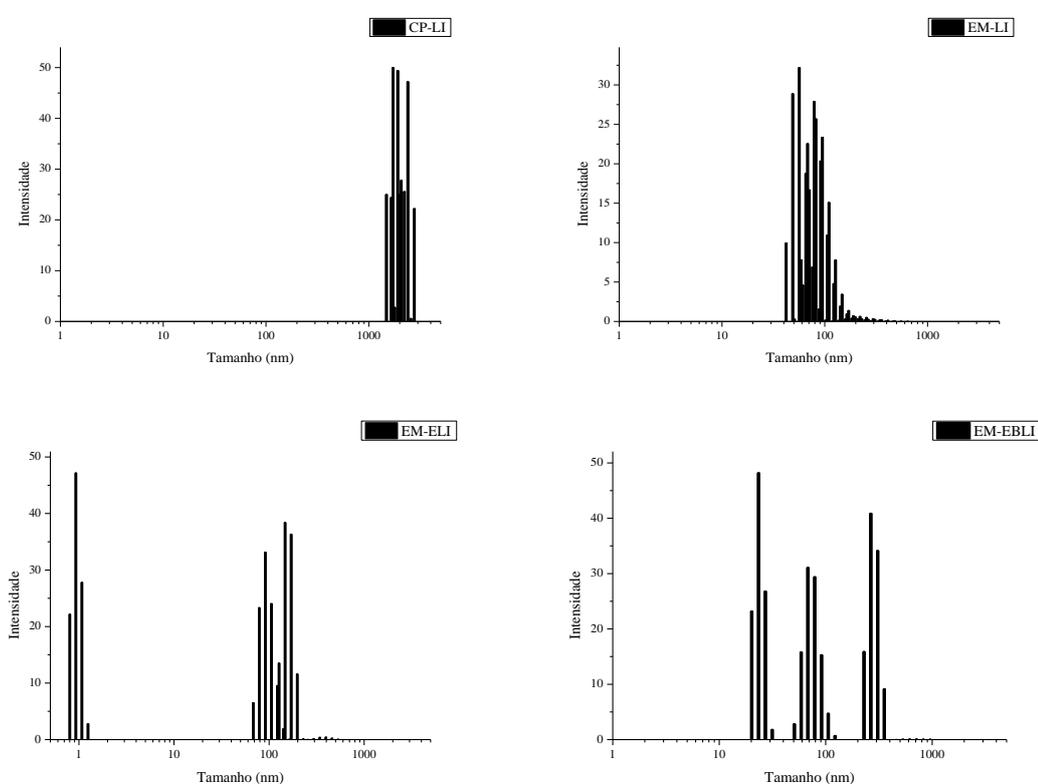
A Figura 53 apresenta a distribuição do tamanho das partículas nas amostras CP e EM com tratamento. É possível observar que a amostra CP-LI apresentou na triplicata uma homogeneidade nos tamanhos verificados pelo DLS, variando entre 1483,69 a 2669,04 nm, sendo possível verificar que as maiores distribuições de frequência foram observadas em 1718, 1990 e 2304 nm, respectivamente, com uma soma total de 84,06% da amostra. Estes resultados observados para a amostra CP-LI podem sugerir que, ou a amostra realmente não está em nano escala, ou, devido às limitações da técnica, as fibras estavam orientadas sempre de forma que o sinal do DLS apenas verificou as fibras maiores ofuscando as menores. A amostra EM-LI apresenta a melhor homogeneidade na distribuição, quando comparadas às outras amostras EM com tratamento. Observa-se nesta amostra, que os tamanhos obtidos estão entre 43 a 615 nm, demonstrando que as maiores distribuições de frequência estão em 68 e 78 nm com 39,51% de soma da amostra.

Já para a amostra EM-ELI, verifica-se que houve a presença de 3 picos distintos, demonstrando que em cada análise por DLS as fibras estavam orientadas de forma diferente, surgindo picos em torno de 1, 91 e 141 nm, respectivamente. Ainda, a amostra EM-ELI apresenta uma maior concentração na distribuição nos tamanhos entre 79 e 164 nm, com soma de 60,12% no total da amostra. Por fim, a amostra EM-EBLI também apresentou 3 picos distintos, sugerindo que as fibras estavam orientadas de forma diferente em cada análise. Estes picos podem ser observados em torno de 24, 68 e 255 nm, respectivamente, onde a soma de material na distribuição entre 50 a 105 nm foi de 33%.

Estudos como o de Dahlem Júnior et al. (2019), que utilizaram o palito de erva-mate para a obtenção de nanocelulose, porém sem o uso do tratamento com líquido iônico,

apresentaram resultados semelhantes na análise de DLS, onde foi possível verificar materiais com picos entre 1 a 300 nm. Conforme os autores, estes resultados sugerem a obtenção de nanofibras de celulose (NFC), pois foi possível verificar nas análises de TEM e AFM que as fibras possuíam diâmetros inferiores a 100 nm, mas em muitos casos comprimentos superiores a 1000 nm. Outros autores com resultados semelhantes na análise de DLS foram Morais et al. (2013), que obtiveram nanocristais de celulose (NCC) e apresentaram concentrações de tamanho de 90% entre 9 a 1000 nm e 10% entre 1000 a 2200 nm, aproximadamente.

Figura 53 – Distribuição de tamanho em triplicata das amostras CP e EM com tratamento



Fonte: Do Autor (2021).

A Tabela 9 apresenta as distribuições de frequência de tamanho para as amostras CP e EM com tratamento. A amostra CP-LI foi a única que apresentou 100% da amostra em tamanhos superiores a 100 nm, indicando que não foi possível obter celulose em nanoescala para esta amostra, tendo em vista que, nas 3 análises realizadas, todas ficaram em tamanhos acima de 1400 nm. Já nas amostras de EM com tratamento é possível observar a presença de fibras nas distribuições de frequência de 62 a 91%, em tamanhos que indicam a obtenção de nanomateriais, demonstrando uma quantidade considerável de fibras em escala nano. Desta forma, acredita-se que mesmo não realizando ensaios como TEM e AFM, que poderiam

confirmar a presença de nanomateriais, foi possível a obtenção de nanocelulose para as amostras EM com tratamento, devido à alta concentração de material nas dimensões inferiores a 100 nm.

Tabela 9 – Distribuição de tamanhos para as amostras CP e EM com tratamento

Amostras	Distribuição de tamanho	
	$\leq 105,7$ nm (%)	$> 105,7$ nm (%)
CP-LI	0	100
EM-LI	91	9
EM-ELI	62	38
EM-EBLI	66	34

Fonte: Do Autor (2021).

Yadav, Saini e Maji (2017) ao estudarem o processo de extração de nanofibras de celulose por meio de tratamentos químicos leves, avaliaram amostras de madeira de manga por DLS e obtiveram distribuições de tamanhos em torno de 222 nm, porém os autores observaram a obtenção de CNF por meio do ensaio de AFM, demonstrando que mesmo com dimensões superiores a 100 nm, ainda é possível verificar em ensaios morfológicos a presença de nanocelulose.

CONCLUSÃO

Este trabalho teve o intuito de avaliar diferentes métodos de obtenção de nanocelulose a partir de palito de erva-mate (EM), devido sua grande disponibilidade na região sul do Brasil. A nível de comparação, utilizou-se a celulose comercial (CP), uma vez que as diferentes rotas de obtenção de nanocelulose visavam aumentar a concentração de celulose pura nas fibras de EM. A extração de nanocelulose foi realizada por meio dos processos de explosão a vapor, branqueamento e tratamentos com o líquido iônico C₄MImCl.

Observou-se no ensaio de DRX que as amostras CP e EM sem tratamentos apresentaram picos cristalinos nas regiões relacionadas a celulose I. Quando tratadas, as amostras apresentaram um deslocamento dos picos para a esquerda, sugerindo uma alteração na estrutura cristalina da celulose I para a celulose II. Os maiores índices de cristalinidade para a celulose II foram apresentados pelas amostras EM-EBLI com 50,23% e EM-ELI com 43,06%, quando calculados pelo método de Ruland.

Em relação aos resultados observados nos ensaios de TGA, percebeu-se que o comportamento das curvas para as amostras CP e EM com e sem tratamento reiteraram o que foi observado no ensaio de DRX, demonstrando temperaturas de degradação maiores para as amostras CP e EM sem tratamento, uma vez que elas estão ligadas à estrutura cristalina da celulose I. As amostras com tratamento apresentaram um deslocamento dos picos para a esquerda, condizendo com o observado na literatura para a estrutura cristalina da celulose II. Quando comparadas apenas as amostras EM-LI, EM-ELI e EM-EBLI, foi possível perceber que a utilização dos tratamentos de explosão a vapor e/ou branqueamento demonstraram um deslocamento do pico da celulose II para a direita, aumentando a estabilidade térmica em até 8,78 °C da amostra EM-EBLI em relação a amostra EM-LI.

Os resultados de FTIR das amostras CP e EM com e sem tratamento apresentaram picos característicos de materiais lignocelulósicos. Observou-se que a amostra EM foi a que mais apresentou componentes como hemicelulose e lignina, como visualizado também nos ensaios de TGA, resultado já esperado, uma vez que esta amostra não possuía nenhum tratamento prévio. A utilização dos tratamentos de explosão a vapor, branqueamento e líquido iônico fizeram com que as fibras de EM se aproximassem do comportamento observado nas fibras de CP, sugerindo que os tratamentos foram eficazes na diminuição de componentes como extrativos, hemicelulose e lignina. Ainda, a amostra EM-ELI apresentou picos com maior intensidade em regiões relacionadas a ligações presentes na celulose. Com relação à amostra

EM-EBLI, esta foi a que mostrou a menor intensidade nos picos relacionados a hemicelulose e lignina.

Já nos resultados de DLS, as únicas amostras que apresentaram picos em regiões com tamanhos menores do que 100 nm foram as amostras EM com tratamento, sendo que a amostra CP-LI apresentou picos por volta de 2000 nm. A distribuição em tamanhos inferiores a 100 nm observadas para as amostras EM com tratamento foram superiores a 60%, sendo a amostra EM-LI a que apresentou maior concentração de partículas nesta região, sugerindo que os tratamentos utilizados na obtenção de nanocelulose foram efetivos. Ainda, os resultados observados para a amostra CP-LI indicam que não foi possível chegar em nanoescala, mas é válido salientar que o ensaio de DLS demonstra limitações para materiais que possuem aspectos fibrosos, sendo ideal a realização de outros ensaios morfológicos que pudessem corroborar com o que foi observado.

Desta forma, foi possível observar que o método mecânico de explosão a vapor atuou de forma positiva na modificação das fibras de EM, removendo parcialmente componentes como extrativos, hemicelulose e lignina. Com esta etapa verificou-se uma provável diminuição no tamanho da fibra decorrente do processo de desfibrilação. A adição do método químico de branqueamento não apresentou considerável diferença comparando os resultados das amostras EM-ELI e EM-EBLI. Já o tratamento com líquido iônico demonstrou-se uma opção viável à obtenção de nanocelulose, porém ainda apresentando componentes como hemicelulose e lignina em maior concentração quando comparado às outras amostras EM com tratamento. Por fim, a unificação entre os métodos químico e mecânico demonstrou ser um caminho viável para a obtenção de nanocelulose a partir dos palitos de erva-mate.

SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros, sugere-se:

- Estudar diferentes condições e otimizar a solubilização da celulose no líquido iônico, como por exemplo utilizando a solubilização por micro-ondas;
- Aprofundar e aprimorar os métodos utilizados para a purificação do líquido iônico reutilizando este líquido iônico recuperado para novas solubilizações;
- Sintetizar novos líquidos iônicos com características específicas que podem auxiliar na solubilização da celulose, além de comparar com líquidos iônicos já existentes na literatura;
- Aprofundar os estudos e métodos para estimar a cristalinidade de materiais lignocelulósicos, comparando os métodos citados neste estudo por DRX, além de estimar a cristalinidade através dos ensaios de RMN e FTIR;
- Avaliar diferentes tipos de secagem para obter a (nano)celulose recuperada em pó, como processos de liofilização e por *spray dryer*;
- Avaliar a viabilidade de produção de hidrogéis de nanocelulose após o tratamento por líquido iônico.

REFERÊNCIAS

- ABITBOL, T.; RIVKIN, A.; CAO, Y.; NEVO, Y.; ABRAHAM, E.; BEN-SHALOM, T.; LAPIDOT, S.; SHOSEYOV, O. Nanocellulose, a tiny fiber with huge applications. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 39, n. 1, p. 76–88, 2016.
- ABRAHAM, E.; DEEPA, B.; POTHAN, L. A.; JACOB, M.; THOMAS, S.; CVELBAR, U.; ANANDJIWALA, R. Extraction of nanocellulose fibrils from lignocellulosic fibres: A novel approach. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 4, p. 1468–1475, 2011.
- AHVENAINEN, P.; KONTRO, I.; SVEDSTRÖM, K. Comparison of sample crystallinity determination methods by X-ray diffraction for challenging cellulose I materials. **Cellulose**, v. 23, p. 1073-1086, 2016.
- ANASTAS, P.; EGHBALI, N. Green chemistry: principles and practice. **Chemical Society Reviews**, v. 39, p. 301–312, 2010.
- ARRIETA, M. P.; PEPONI, L.; LÓPEZ, D.; FERNANZDEZ-GARCÍA, M. Recovery of yerba mate (*Ilex paraguariensis*) residue for the development of PLA-based bionanocomposite films. **Industrial Crops and Products**, v. 111, n. 10, p. 317–328, 2018.
- BAKKARI, M. El; BINDIGANAVILE, V.; GONÇALVES, J.; BOLUK, Y. Preparation of cellulose nanofibers by TEMPO-oxidation of bleached chemi-thermomechanical pulp for cement applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 203, n. 1, p. 238–245, 2019.
- BENHAMOU, K.; DUFRESNE, A.; MORTHA, A.; KADDAMI, H. Control of size and viscoelastic properties of nanofibrillated cellulose from palm tree by varying the TEMPO-mediated oxidation time. **Carbohydrate Polymers**, v. 99, p. 74–83, 2014.
- BHAT, A. H.; KHAN, I.; USMANI, M. A.; UMAPATHI, R.; AL-KINDY, S. M. Z. Cellulose an ageless renewable green nanomaterial for medical applications: An overview of ionic liquids in extraction, separation and dissolution of cellulose. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 15, n. 129, p. 750-777, 2018.
- BORSOI, C.; DAHLEM JÚNIOR, M. A.; BELTRAMI, L. V. R.; HANSEN, B.; ZATTERA, A. J.; CATTO, A. L. Effects of alkaline treatment and kinetic analysis of agroindustrial residues from grape stalks and yerba mate fibers. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 139, p. 3275-3286, 2019.
- BRASILEIRO; L. B.; COLODETTE, J. L.; VELOSO, D. P. A utilização de perácidos na deslignificação e no branqueamento de polpas celulósicas. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p.819-829, 2001.
- BRAUN, B.; DORGAN, J. R.; CHANDLER, J. P. Cellulosic Nanowhiskers. Theory and Application of Light Scattering from Polydisperse Spheroids in the Rayleigh-Gans-Debye Regime. **Biomacromolecules**, v. 9, n. 4, p. 1255-1263, 2008.
- BRINCHI, L.; COTANA, F.; FORTUNATI, E.; KENNY, J. M. Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: Technology and applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 94, p. 154-169, 2013.

BUTYLINA, S.; HYVÄRINEN, M.; KÄRKI, T. A study of surface changes of wood-polypropylene composites as the result of exterior weathering. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, p. 337-345, 2012.

CATTO, A. L.; DAHLEM JÚNIOR, M. A.; HANSE, B.; FRANCISQUETTI, E. L.; BORSOI, C. Characterization of polypropylene composites using yerba mate fibers as reinforcing filler. **Composites Part B**, v. 174, p. 1-9, 2019.

CELINO, A.; GONÇALVES, O.; JACQUEMIN, F.; FRÉOUR, S. Qualitative and quantitative assessment of water sorption in natural fibres using ATR-FTIR spectroscopy. **Carbohydrate Polymers**, v. 101, p. 163-170, 2014.

CHECHI, L. A.; SCHULTZ, G. A produção de Erva-mate: um estudo da dinâmica produtiva nos estados do sul do Brasil. **Enciclopédia Biosfera: Centro Científico Conhecer**, v. 13, n. 23, p. 16-26, 2016.

CHENG, G.; VARANASI, P.; LI, C.; MELNICHENKO, Y. B.; SIMMONS, B. A.; KENT, M. S.; SINGH, S. Transition of Cellulose Crystalline Structure and Surface Morphology of Biomass as a Function of Ionic Liquid Pretreatment and Its Relation to Enzymatic Hydrolysis. **Biomacromolecules**, v. 12, p. 933-941, 2011.

CHERIAN, B. M.; LEÃO, A. L.; SOUZA, S. F. de; THOMAS, S.; POTHAN, L. A.; KOTTAISAMY, M. Isolation of nanocellulose from pineapple leaf fibres by steam explosion. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, n. 3, p. 720–725, 2010.

CHIN, K.; TING, S. S.; ONG, H. L.; OMAR, M. Surface functionalized nanocellulose as a veritable inclusionary material in contemporary bioinspired applications: A review. **Journal of Applied Polymer Science**, p. 1-19, 2018.

CHU, B.; LIU, T. Characterization of nanoparticles by scattering techniques. **Journal of Nanoparticles Research**, v. 2, p. 29-41, 2000.

CLARK, K. D.; EMAUS, M. N.; VARONA, M.; BOWERS, A. N.; ANDERSON, J. L. Ionic liquids: solvents and sorbents in sample preparation. **Journal of Separation Science**, v. 41, n. 1, P. 209-235, 2018.

COATES, J. **Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach**. Chichester: Wiley & Sons Ltd., 2000.

COUTTS, R. S. P. Banana fibres as reinforcement for building products. **Journal of Material Science Letters**, v. 9, p. 1235-1236, 1990.

D'ALMEIDA, M. L. O. (Coord.) **Celulose e papel: Tecnologia de fabricação do papel**. 2. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, 1988. v. 2.

DAHLEM, M. A.; BORSOI, C.; HANSEN, B.; CATTO, A. L. Evaluation of different methods for extraction of nanocellulose from yerba mate residues. **Carbohydrate Polymers**, v. 218, n. March, p. 78–86, 2019.

DEEPA, B.; ABRAHAM, E.; CHERIAN, B. M.; BISMARCK, A.; BLAKER, J. J.; PORTHAN, L. A.; LEAO, A. L.; SOUZA, S. F. de; KOTTAISAMY, M. Structure, morphology and thermal characteristics of banana nano fibers obtained by steam explosion. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 1988-1997, 2011.

DELADINO, L.; TEIXEIRA, A. S.; RETA, M.; GARCÍA, A. D. M.; NAVARRO, A. S.; MARTINO, M. N. Major phenolics in yerba mate extracts (*Ilex paraguariensis*) and their contribution to the total antioxidant capacity. **Food and Nutrition Sciences**, v. 4, n. 8, p. 154–162, 2013.

DENCE, C.; REEVE, D. Pulp Bleaching: principles and practice. Atlanta: Tappi Press, 1996, p. 27-57.

DIOP, C. I. K.; LAVOIE, J.; HUNEAULT, M. A. Structural changes of *Salix miyabeana* cellulose fibres during dilute-acid steam explosion: Impact of reaction temperature and retention time. **Carbohydrate Polymers**, v. 119, p. 8-17, 2015.

EMMEL, A. **Caracterização do efeito da explosão a vapor sobre as propriedades físico-químicas da lignina de *Eucalyptus grandis***. 1999, 141 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1999.

ESPINO, E.; CAKIR, M.; DOMENEK, S.; ROMÁN-GUTIÉRREZ, A. D.; BELGACEM, N.; BRAS, J. Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from industrial by-products of Agave tequilana and barley. **Industrial Crops and Products**, v. 62, p. 552-559, 2014.

ESPINOSA, E.; SÁNCHEZ, R.; OTERO, R.; DOMÍNGUEZ-ROBLES, J.; RODRÍGUEZ, A. comparative study of the suitability of different cereal straws for lignocellulose nanofibers isolation. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 103, p. 990-999, 2017

ETHYLENE POLYMERS, HDPE. In: BENHAM, E. A.; MCDANIEL, M. P. **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**. John Wiley & Sons, 1999. p. 382–412.

FORTUNATI, E.; LUZI, F.; PUGLIA, D.; TORRE, L. Extraction of Lignocellulosic Materials From Waste Products. In: PUGLIA, D.; FORTUNATI, E.; KENNY, J. M. (Org.). **Multifunctional Polymeric Nanocomposites Based on cellulosic Reinforcements**. Norwich: William Andrew, 2016. p. 1-38.

FRENCH, A. D. Idealized powder diffraction patterns for cellulose polymorphs. **Cellulose**, v. 21, p. 885-896, 2014.

FRENCH, A. D.; CINTRÓN, M. S. Cellulose polymorphy, crystallite size, and the Segal Crystallinity Index. **Cellulose**, v. 20, p. 583-588, 2013.

FRONE, A. N.; PANAITESCU, D. M.; DONESCU, D. Some aspects concerning the isolation of cellulose micro- and nano- fibers. **UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials Science**, v. 73, n. 2, p. 133-152, 2011.

GERHARDT, M. **História Ambiental da Erva-Mate**. 2012, 290 f. tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em História, Centro de Filosofia e Ciências Humanas da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

GONÇALVES, D. F. C. **Hidrólise enzimática de fibra de caroá (*neoglaziovia variegata*) visando à produção de nanocelulose e etanol**, 2016, 81 f. Tese (Doutorado em Agronomia) - Faculdade de Ciências Agrômicas da UNESP, Botucatu, 2016.

GONÇALVES, M.; GUERREIRO, M. C.; BIANCHI, M. L. Residuo de Erva-Mate Para a. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, p. 1386–1391, 2007.

GUO, Y.; WANG, X.; SHEN, Z.; SHU, X.; SUN, R. Preparation of cellulose-graft-poly(ϵ -

- caprolactone) nanomicelles by homogeneous ROP in ionic liquid. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, p. 77-83, 2013.
- HEINRICHS, R.; MALAVOLTA, E. Composição mineral do produto comercial da erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil.). **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 31, n. 5, p. 781-785, 2001.
- HERRICK, F. W., CASEBIER, R. L., HAMILTON, J. K., & SANDBERG, K. R. Microfibrillated cellulose: Morphology and accessibility. **Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium**, v. 37, p. 797–813, 1983.
- HENRIQUE, M. A. **Estudo Cinético da Decomposição Térmica de nanocristais de Celulose de Carço de Manga, Eucalipto e Celofane**. 2014, 79 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2014.
- IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Produção Agrícola Municipal, 2014**. Rio de Janeiro: IBGE. Disponível em: <http://www.sidra.ibge.gov.br/bda/tabela/protabl.asp?c=1613&z=t&o=1&i=P%3E>. Acesso em: 03 mai. 2021.
- IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Produção da extração vegetal e silvicultura**. Rio de Janeiro: IBGE, 2017.
- IPEA - INSTITUTO DE PESQUISA ECONÔMICA E APLICADA. **Plano Nacional de Resíduos Sólidos: Relatório de Pesquisa**. Brasília: IPEA, 2012.
- JONAS, R.; FARAH, L. F. Production and application of microbial cellulose. **Polymer Degradation and Stability**, v. 59, p. 101–106, 1998.
- JONGAROONTAPRANGSEE, S.; CHIEWCHAN, N.; DEVAHASTIN, S. Production of nanocellulose from lime residues using chemical-free technology. **Materials Today: Proceedings**, v., 5, p. 11095-11100, 2018.
- JONOBI, M.; KHAZAEIAN, A.; TAHIR, P. M.; AZRY, S. S.; OKSMAN, K. Characteristics of cellulose nanofibers isolated from rubberwood and empty fruit bunches of oil palm using chemo-mechanical process. **Cellulose**, v. 18, p. 1085-1095, 2011.
- KARGARZADEH, H.; HUANG, J.; LIN, N.; AHMAD, N.; MARIANO, M.; DUFRESNE, A.; THOMAS, S.; GALESKI, A. Recent developments in nanocellulose-based biodegradable polymers, thermoplastic polymers, and porous nanocomposites. **Progress in Polymer Science**, v. 87, p. 197-227, 2018.
- KHALIL, H. P. S. A.; DAVOUDPOUR, Y.; ISLAM, M. N.; MUSTAPHA, A.; SUDESH, K.; DUNGANI, R.; JAWAID, M. Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 99, p. 649-665, 2014.
- KLEMM, D.; CRANSTON, E. D.; FISCHER, D.; GAMA, M.; KEDZIOR, S. A.; KRALISCH, D.; KRAMER, F.; KONDO, T.; LINDSTRÖM, T.; NIETZSCHE, S.; PERZOLD-WELCKE, K.; RAUCHFUß, F. Nanocellulose as a natural source for groundbreaking applications in materials science: Today's state. **Materials Today**, v. 21, n. 7, p. 720-748, 2018.
- KOKTA, B. V.; AHMED, A. "Steam Explosion Pulping". In: RAYMOND, A. Y.; AKHTAR, M. (Ed.). **Environmentally Friendly Technologies for the Pulp and Paper Industry**. Nova

York: John Wiley & Sons, 1998. Cap. 6, p. 191-212.

KOLPAK, F. J.; BLACKWELL, J. Determination of the Structure of Cellulose II. **Macromolecules**, v. 9, n. 2, p. 273-278, 1976.

KUNAVÉR, M.; ANŽLOVAR, A.; ŽAGAR, E. The fast and effective isolation of nanocellulose from selected cellulosic feedstocks. **Carbohydrate Polymers**, v. 148, p. 251-258, 2016.

LAVORATTI, A. **Desenvolvimento e Caracterização de Compósitos Poliméricos Poliéster/Nanocelulose**. 2015, 79 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos e Tecnologias) - Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2015.

LI, J.; WEI, X.; WANG, Q.; CHEN, J.; CHANG, G.; KONG, L.; SU, J.; LIU, Y. Homogeneous isolation of nanocellulose from sugarcane bagasse by high pressure homogenization. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, n. 4, p. 1609–1613, 2012.

LIANG, X.; QU, B.; LI, J.; XIAO, H.; HE, B.; QUIAN, L. Preparation of cellulose-based conductive hydrogels with ionic liquid. **Reactive & Funcional Polymers**, v. 86, p. 1-6, 2015.

LIN, N.; DUFRESNE, A. Nanocellulose in biomedicine: Current status and future prospect. **European Polymer Journal**, v. 59, p. 302-325, 2014.

LIU, Y.; LV, X.; XIE, J.; TANG, X.; CHE, J.; MA, Y.; TONG, J. Characterization of silane treated and untreated natural cellulosic fibre from corn stalk waste as potential reinforcement in polymer composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 218, p. 179-187, 2019.

LIU, Z.; SUN, X.; HAO, M.; HUANG, C.; XUE, Z.; UM, T. Preparation and characterization of regenerated cellulose from ionic liquid using different methods. **Carbohydrate Polymers**, v. 117, p. 99-105, 2015.

LOURENÇO, R. S.; MEDRADO, M. J. S.; NIETSCHE, K.; SABATKE FILHO, F. E. Influência Da Cobertura Morta Na Produtividade Da Erva-Mate Influence of Mulch on Erva-Mate. **Embrapa Florestas**, n. 43, p. 113–122, 2001.

MA, H.; ZHOU, B.; LI, H.; LI, Y.; OU, S. Green composite films composed of nanocrystalline cellulose and a cellulose matrix regenerated from functionalized ionic liquid solution. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, p. 383-389, 2011.

MA, M.; LIU, Y.; DONG, Y. Nanocellulose and nanocellulose Composites: Synthesis, Characterization and Potential Applications. **Composites of Renewable Materials**, v. 18, p. 109-134, 2017.

MAIA, E. P.; COLODETTE, J. L. Efeito do conteúdo e da natureza da lignina residual na eficiência e na seletividade do branqueamento com ozônio. **Revista Árvore**, Viçosa-MG, v. 27, n. 2, p. 217-232, 2003.

MARINELLI, A. L.; MONTEIRO, M. R.; AMBRÓSIO, J. D.; BRANCIFORTI, M. C.; KOBAYASHI, M.; NOBRE, A. D. Desenvolvimento de Compósitos Poliméricos com Fibras Vegetais Naturais da Biodiversidade: Uma Contribuição para a Sustentabilidade Amazônica. **Polímeros: Ciência & Tecnologia**, v. 18, n. 2, p. 92-99, 2008.

MARTINS, D. F. **Estudo da influência da hidrólise ácida da celulose extraída do capim Mombaça na produção de nanocristais de celulose com diferentes estruturas**

polimórficas. 2016, 135 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2016.

MEDRADO, M. J. S.; MOSELE, S. H. **O futuro da investigação científica em erva-mate**. Paraná: Embrapa Florestas, 2004.

MENG, F.; WANG, G.; DU, X.; WANG, Z.; XU, S.; ZHANG, Y. Extraction and characterization of cellulose nanofibers and nanocrystals from liquefied banana pseudo-stem residue. **Composites Part B: Engineering**, v. 160, p. 341–347, 2019.

MISHRA, R. K.; KYU-HA, S.; VERMA, K.; TIWARI, S. K. Recent progress in some selected bio-nanomaterials and their engineering applications: An overview. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, v. 3, n. 3, p. 263–288, 2018.

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

MONDAL, S. Preparation, properties and applications of nanocellulosic materials. **Carbohydrate Polymers**, v. 163, p. 301–316, 2017. NECHYPORCHUK, O.; BELGACEM, M. N.; BRAS, J. Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances. *Industrial Crops and Products*, [S. l.], v. 93, p. 2–25, 2016.

MORAIS, J. P. S.; ROSA, M. de F.; SOUZA FILHO, M. de sá M. de; NASCIMENTO, L. D.; NASCIMENTO, D. M. do.; CASSALES, A. R. Extraction and characterization of nanocellulose structures from raw cotton linter. **Carbohydrate Polymers**, v. 91, p. 229-235, 2013.

MUHAMMAD, N.; MAN, Z.; KHALIL, M. A. B.; TAN, I. M.; MAITRA, S. Studies on the Thermal Degradation Behavior of Ionic Liquid Regenerated Cellulose. **Waste Biomass Valor**, v. 1, p. 315-321, 2010.

MUSSATO, S. I.; ROCHA, G. J.M.; ROBERTO, I. C. “Hydrogen peroxide bleaching of cellulose pulps obtained from brewer’s spent grain”. **Cellulose**, v. 15, p. 641-649, 2008.

NUNES, R. M., GUARDA, E. A., SERRA, J. C. V., MARTINS, Á. A. Resíduos agroindustriais: potencial de produção do etanol de segunda geração no Brasil. **Revista Liberato**, Novo Hamburgo. v. 14. p. 135-149. 2013.

OH, S. Y.; YOO, D. II; SHIN, Y.; KIM, H. C.; KIM, H. Y.; CHUNG, Y. S.; PARK, W. H.; YOOK, J. H. Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide by means of X-ray diffraction and FTIR spectroscopy. **Carbohydrate Research**, v. 340, p. 2376-2391, 2006.

OKITA, Y.; SAITO, T.; ISOGAI, A. TEMPO-mediated oxidation of softwood thermomechanical pulp. **Holzforschung**, v. 63, n. 5, p. 529–535, 2009.

PAGLIOSA, C. M. **Caracterização Química do resíduo de Ervais e Folhas in Natura de Erva-Mate (Ilex paraguariensis A. St. Hil.)**. 2009, 146 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

PARK, S.; BAKER, J. O.; HIMMEL, M. E.; PARILLA, P. A.; JOHNSON, D. K. Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase

performance. **Biotechnology for Biofuels**, v. 3, n. 10, p. 1-10, 2010.

PEACOCK, A. J. **Handbook of Polyethylene: Structures, Properties, and Applications**. Baytown: Marcel Dekker, 2000.

PEREIRA, L. **Desenvolvimento de Bionanocompósitos e Aplicação na Conservação de Mandioquinha-Salsa**. 2014, 118 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2014.

PEREIRA, P. H. F.; VOORVWALD, H. C. J.; CIOFFI, M. O. H.; PEREIRA, M. L. C. P. da S. Preparação e Caracterização de Materiais Híbridos Celulose/ NbOPO₄.nH₂O a partir de Celulose Branqueada de Bagaço de Cana-de-Açúcar. **Polímeros**, v. 22, n. 1, p. 88-95, 2012.

PHANTHONG, P.; GUAN, G.; MA, X, Y.; HAO, X.; ABUDULA, A. Effect of ball milling on the production of nanocellulose using mild acid hydrolysis method. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 60, p. 617–622, 2016.

POLETTO, M.; PISTOR, V.; ZENI, M.; ZATTERA, A. J. Crystalline properties and decomposition kinetics of cellulose fibers in wood pulp obtained by two pulping processes. **Polymer Degradation and Stability**, v. 96, p. 679-685, 2011.

POLETTO, M.; ZATTERA, A. J.; SANTANA, R. M. C. Structural Differences Between Wood Species: Evidence from Chemical Composition, FTIR Spectroscopy, and Thermogravimetric Analysis. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 126, p. E336-E343, 2012.

PORTINHO, R. **Aproveitamento Do Engaço Da Uva Para Remoção De Cafeína Por Adsorção**. 2016, 102 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

RÅNBY, B.G. Aqueous colloidal solutions of cellulose micelles. **Acta Chemica Scandinavica**, v. 3, p. 649–650, 1949.

RAUT, D. G.; SUNDMAN, O.; SU, W.; VIRTANEN, P.; SUGANO, Y.; KORDAS, K.; MIKKOLA, J. A morpholinium ionic liquid for cellulose dissolution. **Carbohydrate Polymers**, v. 130, p. 18-25, 2015.

REN, Q. **Research on the solubility property of cellulose in ionic liquid** [Master Thesis]. Beijing, China: University of Aeronautics & Astronautics, 2003.

ROMAN, M.; WINTER, W. T. Effect of Sulfate Groups from Sulfuric Acid Hydrolysis on the Thermal Degradation Behavior of Bacterial Cellulose. **Biomacromolecules**, v. 5, p. 1671-1677, 2004.

RULAND, W. X-ray Determination of Crystallinity and Diffuse Disorder Scattering. **Acta Crystallographica**, v. 14, p. 1180-1186, 1961.

SANTOS, F. C. dos. **Nanocompósito de acetato de celulose com nanocelulose obtida a partir do bagaço de cana-de-açúcar**. 2016, 109 f. Dissertação (Mestre em Engenharia em Ciência dos Materiais) – Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, 2016.

SANTOS, S. S. de O. **Modificação química da celulose microcristalina para aplicação em sistemas carreadores de fármacos**. 2018, 95 f. Monografia (Curso de Farmácia) –

Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2018.

SCHIMPER, C. B.; IBANESCU, C.; BECHTOLD, T. "Effect of alkali pre-treatment on hydrolysis of regenerated cellulose fibers (part1: viscose) by cellulases". *Cellulose*, v. 16, p. 1057-1068, 2009.

SEGAL, L.; CREELY, J. J.; MARTIN JUNIOR, A. E.; CONRAD, C. M. An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. *Textile Research Journal*, p. 786-794, 1959.

SEKI, Y.; SRIKANAT, M.; SEVER, K.; DURMUSKAHYA, C. Extraction and properties of *Ferula communis* (chakshir) fibers as novel reinforcement for composites materials.

Composites: Part B, v. 44, p. 517-523, 2013.

SILVA, A. S. A. da. **Pré-Tratamento Do Bagaço De Cana-De-Açúcar Com Líquidos Iônicos: Efeito Na Desestrutu**. 2013, 127 f. Tese (Doutorado em Bioquímica) – Universidade federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

SILVERSTEIN, R. M; WEBSTER, F. X; KIEMLE; D. J. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 7. ed. Danvers: John Wiley & Sons, Inc., 2005

SINCLAIR, A.; JIANG, L.; BAJWA, D.; BAJWA, S.; TANGPONG, S.; WANG, X. Cellulose nanofibers produced from various agricultural residues and their reinforcement effects in polymer nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 135, n. 21, p. 9–11, 2018.

SINDIMATE - SINDICATO DA INDÚSTRIA DO MATE DO ESTADO DO RIO GRANDE DO SUL. **Dados estatísticos**. Disponível em: <http://www.sindimaters.com.br/pagina.php?cont=estatisticas.php&sel=9>. Acesso em: 03 mai. 2021.

SIROKÝ, J.; BLACKBURN, R. S.; BECHTOLD, T.; TAYLOR, J.; WHITE, P. Attenuated total reflectance Fourier-transform Infrared spectroscopy analysis of crystallinity changes in lyocell following continuous treatment with sodium hydroxide. *Cellulose*, v. 17, p. 103-115, 2010.

SOHEILMOGHADDAM, M.; WAHIT, M. U. Development of regenerated cellulose/halloysite nanotube bionanocomposite films with ionic liquid. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 58, p. 133-139, 2013.

SONG, H.; LUO, Z.; ZHAO, H.; LUO, S.; WU, X.; GAO, J.; WANG, Z. High tensile strength and high ionic conductivity bionanocomposite ionogels prepared by gelation of cellulose/ionic liquid solutions with nano-silica. *RSC Advanced*, v. 3, p. 11665-11675, 2013.

SORRENTINO, A.; GORRASI, G.; VITTORIA, V. Potential Perspectives of Bio-Nanocomposites for Food Packaging Applications. *Trends in Food Science & Technology*, v. 18, p. 84-95, 2007.

SOUZA, N. F. **Processos de Obtenção de Nanocelulose a Partir das Fibras da Prensagem do Mesocarpo do Dendê**. 2014, 104 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Cuiabá, Cuiabá, 2014.

SREEKUMAR, P. A.; THOMAS, S. P.; SAITER, J. M.; JOSEPH, K.; UNNIKISHNAN,

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

SWATLOSKI, R. P.; SPEAR, S. K.; HOLBREY, J. D.; ROGERS, R. D. Dissolution of Cellulose with Ionic Liquids. **Journal of Americanm Chemistry Society**, v. 124, p. 4974-4975, 2002.

TAIPINA, M. de O. **Nanocristais de celulose: obtenção, caracterização e modificação de superfície**. 2012, 116 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Campinas (UnicAMP), Campinas, 2012.

TURBAK, A. F., SNYDER, F. W., & SANDBERG, K. R. Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: Properties, uses, and commercial potential. **Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium**, v. 37, p. 815–827, 1983.

VERMA, C.; MISHRA, A.; CHAUHAN, S.; VERMA, P.; SRIVASTAVA, V.; QURAIISHI, M. A.; EBENSO, E. E. Dissolution of cellulose in ionic liquids and their mixed cosolvents: A review. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 13, p. 1-16, 2019.

VIEIRA, A. C. Produção de nanocelulose a partir da casca de Eucalipto iodegradada por “*pycnoporus sanguineus*”. 2018, 86 f. Dissertação ((Doutorado em Agronomia) - Faculdade de Ciências Agrônômicas da UNESP, Botucatu, 2018.

VIEIRA, D. **Obtenção e caracterização de nanocelulose a partir de fibras de *Chorisia Speciosa* St. Hil.** 2015, 62 f. Monografia (Curso de Engenharia de Materiais) - Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

VITZ, J.; ERDMENGER T.; HAENSCH, C.; SCHUBERT, U. S. Extended dissolution studies of cellulose in imidazolium based ionic liquids. **Green Chemistry**, v. 11, p. 417-424, 2009.

WANG, R.; FU, Y.; QIN, M.; SHAO, Z.; XU, Q. Studies on the Thermal Degradation Behavior of Ionic Liquid Regenerated Cellulose. **Bioresources**, v. 9, n. 3, p. 5134-5146, 2014.

YADAV, C.; SAINI, A.; MAJI, P. K. Energy efficient facile extraction process of cellulose nanofibres and their dimensional characterization using light scattering techniques. **Carbohydrate Polymers**, v. 165, p. 276-284, 2017.

YANG, B.; ZHANG, M.; LU, Z.; TAN, J.; LUO, J.; SONG, S.; DING, X.; WANG, L.; LU, P.; ZHANG, Q. Comparative study of aramid nanofiber (ANF) and cellulose nanofiber (CNF). **Carbohydrate Polymers**, v. 208, n. 6, p. 372–381, 2019.

YANG, H.; ZHANG, Y.; KATO, R.; ROWAN, S. J. Preparation of cellulose nanofibers from *Miscanthus x. Giganteus* by ammonium persulfate oxidation. **Carbohydrate Polymers**, v. 212, p. 30–39, 2019.

ZANELLA, O. **Produção de Carvão Ativado a Partir do Engaço da Uva e Estudo da Regeneração Eletroquímica do Mesmo em um Reator Desenvolvido em Escala Laboratorial**. 2015. 115 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

ZANON, C. D. **Produção de nanocompósitos: obtenção de nanofibras de celulose de folhas de bananeira via oxidação catalítica**. 2016, 130 f. Dissertação (Mestre em Engenharia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), Campinas, 2016.

ZHANG, J.; WANG, J.; ZHANG, L.; ZHANG, R.; LIU, G.; CHENG, G. Understanding changes in cellulose crystalline structure of lignocellulosic biomass during ionic liquid pretreatment by XRD. **Bioresource Technology**, v. 151, p. 402-405, 2014.

ZHAO, H.; BAKER, G. A.; SONG, Z.; OLUBAJO, O.; CRITTLE, T.; PETERS, D. Designing enzyme-compatible ionic liquids that can dissolve carbohydrates. **Green Chemistry**, v. 10, n. 6, p. 696–70, 2008.

ZHU, T.; CHANG, H.-M.; KADIA, J.F.; JAMEEL, H. Chemistry of Bleaching with Peroxy Acids, em Proc. of 6th Braz. Symp. **Chemistry of Lignins and Wood Components**, v. 7, p. 52-57, 2001.