Lísias Pereira Novo

**Novas perspectivas para uma biorrefinaria
de cana-de-açúcar no Brasil**

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da
Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para
a obtenção do título de doutor em química

Área de concentração: Físico-química

Orientador: Prof. Dr. Antonio Aprigio da Silva Curvelo

Exemplar revisado

O exemplar original encontra-se em acervo
reservado na Biblioteca do IQSC-USP

São Carlos

2016

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Assinatura: *Lísias Pereira Novo*
Data: *22/06/2016*

Ficha Catalográfica elaborada pela Seção de Referência e Atendimento ao Usuário do SBI/IQSC

Novo, Lísias Pereira

Novas perspectivas para uma biorrefinaria de cana-de-açúcar no Brasil. /
Lísias Pereira Novo. — São Carlos, 2016.
193 f.

Tese (Doutorado em Físico-Química) — Instituto de Química de São Carlos /
Universidade de São Paulo, 2016.
Edição revisada

Orientador: Prof. Dr. Antonio Aprigio da Silva Curvelo

1. Físico-química orgânica. 2. Cana-de-açúcar. 3. Química verde. I. Título.

*Referências Bibliográficas
conferidas pelo SBI/IQSC*

*"On ne voit bien qu'avec le
cœur. L'essentiel est
invisible pour les yeux."*

*Le Petit Prince
Antoine de Saint Exupéry*

Agradecimentos

Primeiramente gostaria de agradecer ao Prof. Aprigio não somente pela orientação deste trabalho, mas principalmente por atuar como exemplo de pesquisador. Sem o seu auxílio tenho certeza de que minha formação como pesquisador não seria a mesma. Da mesma maneira, agradeço ao prof. Naceur Belgacem e Julien Bras por me recepcionarem em seu laboratório e permitirem que eu tivesse uma experiência ímpar de crescimento como pesquisador e pessoa. *“Pour ça je vous dis: merci pour tout”*.

Agradeço a minha esposa querida Brunella, pois sei que sem o seu apoio não teria realizado tudo o que realizei. A meus pais Djalma e Eurídice agradeço pela formação como a pessoa que sou hoje. Aos meus irmãos Ana Elisa, Crysthiano, Marina, Júnior, Marcio, Marileide, Raphael e Paulo pela amor e ajuda compartilhados. A Marli pelo apoio não só a mim mas a minha família.

Agradeço a minha família do coração, meus amigos que estiveram presentes nos momentos bons e ruins desta caminhada de construção profissional: Herbert, Eder, Marcos, Thiago, Daiane, Vivian, Rubens, Marcio, Silvio, Zé, entre tantos outros que com total certeza esquecerei de mencionar. Aos novos amigos e colegas que foram minha família durante o ano morando longe de casa: Beatriz, Marcos, Daniele, Deonildo, Tales, Josiane, Karine, Bia, Megan, Araceli, Oussama e alguns outros que não foram citados. Ao meu amigo mais antigo, Gabriel que apesar da distância e dificuldades de contato ainda mora no meu coração

Agradeço, aos meus colegas e amigos de laboratório, com os quais cresci profissionalmente com as discussões sobre físico-química orgânica e sobre a biomassa vegetal em geral: Marcelo, Beatriz, Bárbara, Glauco, Luiza, Luisão, Luiz Ramos e Márcia Zambom.

Ao CNPq e FAPESP pela fomento não só a mim mas ao grupo.

Agradeço, em fim, à Deus e a espiritualidade amiga pela oportunidade de reencarnação e evolução, pelo trabalho e pelas dificuldades encontradas.

RESUMO

Nas últimas décadas observou-se tanto o crescimento das preocupações ambientais quanto de sustentabilidade. Neste contexto, surgiu o conceito de biorrefinaria. No Brasil, uma das principais lavouras agroindustriais é a produção de cana-de-açúcar. A indústria sucroalcooleira já atua como um modelo de biorrefinaria tendo a possibilidade de produção de açúcar de etanol e ainda de energia elétrica. Contudo, existe grande potencialidade de produtos de originários de biomassa vegetal. Alguns exemplos das potencialidades são: (i) a utilização dos açúcares da fração polissacarídica para produção de etanol; (ii) produção de polpa e papel; (iii) produção de nanomateriais entre outras. Assim, este trabalho se propõe a buscar e aplicar tecnologias e processos voltados a utilização da cana-de-açúcar para a obtenção de produtos variados. O primeiro processo utilizado é a separação das frações casca e miolo da cana-de-açúcar: na casca existe uma baixa quantidade de células de armazenamento de açúcar e uma maior proporção de fibras estruturais ademais, da epiderme extrai-se a cera; na fração miolo concentra-se a maior parte do caldo rico em sacarose, pela elevada quantidade de células de parênquima. Visando elevar a concentração de sacarídeos para a produção de etanol estudou-se a realização de um processo hidrotérmico usando o próprio suco da cana-de-açúcar para a extração de açúcares da fração de hemiceluloses. Observou-se que para a reação hidrotérmica em meio neutro na faixa de temperaturas estudada (110 a 130°C) cerca de 95% dos sacarídeos são conservados. Contudo, nestas condições reacionais a preservação de massa de hemiceluloses também se mantém nesta faixa, assim verificou-se que o uso de um catalizador ácido permitiria uma conservação de sacarídeos similar e aceleraria a reação de remoção de hemiceluloses. Usando processos similares aos usados na indústria de papel e celulose obteve-se dois materiais celulósicos das frações casca e miolo de cana-de-açúcar com características físico-mecânicas diferenciadas. Apesar do maior teor de células de parênquima no miolo original, observou-se que o papel desta fração apresentou resultados promissores com propriedades similares ao de papeis comerciais. A partir destas polpas, obteve-se dois materiais celulósicos nanofibrilados distintos, sendo o material da casca dúctil e o de miolo mais

rígido (maior módulo de Young) e ao mesmo tempo mais frágil (menor alongamento para a ruptura). Verificou-se ainda que a partir dessas polpas celulósicas pode-se produzir nanocristais de celulose II usando um processo de hidrólise e solubilização com ácido sulfúrico seguido de reprecipitação. Desenvolveu-se o processo de produção de nanocristais de celulose I usando água subcrítica associado ou não a CO₂. Este processo tem o potencial de substituir a atual produção de nanocristais de celulose visto que neste utiliza-se somente água (com ou sem CO₂) para promover a hidrólise em oposição ao método clássico que usa elevadas concentrações de ácido sulfúrico permitindo uma economia financeira e produzindo menor volume de resíduos.

ABSTRACT

In the last decades environmental concerns and sustainability have grown. In this context, the biorefinery concept arose. In Brazil, one of the leading agro-industrial crops is the production of sugarcane. The sugar industry is already a model of a biorefinery because of the possibility of producing ethanol, sugar and even electricity. However, plant biomass still has a great potential to produce new materials and chemicals. Some of the capabilities are: (i) the use of the sugars from the polysaccharide fraction aiming the ethanol production; (ii) the production of pulp and paper; (iii) production of nanomaterials, among others. This work aims to seek and apply technologies and processes to obtain different products from sugarcane. The first used is the separation of the rind and core fractions of sugarcane: in the rind there is a low amount of sugar storage cells and a higher proportion of structural fibers, and also wax from the epidermis; the core fraction concentrates the majority of the sucrose rich broth as consequence of the high quantity of parenchyma cells. In order to increase the concentration of saccharides a hydrothermal process was studied using the own juice of sugar cane to extract sugars from the hemicellulose fraction. It was observed that for the hydrothermal reaction in neutral medium in the temperature range studied (110 to 130 °C) of about 95% saccharides are conserved. However, in these reaction conditions the hemicellulose preservation is also kept in this range, so it was found that the use of an acid catalyst allow similar saccharides recovery and accelerate the hemicellulose removal. Using similar procedures to those of the pulp and paper industry two cellulosic materials with differentiated physical and mechanical characteristics were obtained from the rind and core fractions of sugarcane. Although most parenchyma content in the original core material, it was observed that this fraction showed promising results with properties similar to commercial papers. From these pulps, two different nanofibrillated cellulosic materials were obtained, being the rind material a ductile material and the core a rigid (higher Young's modulus) and brittle (lower elongation at break) one. It was also found that from these pulps cellulose II nanocrystals can be produced using a process of hydrolysis and solubilization with sulfuric acid followed by a reprecipitation process. The production

of cellulose I nanocrystals through processes using subcritical water with or without CO₂ were developed. These processes have the potential to replace the current nanocrystals production since only water is used (with or without CO₂) to promote the hydrolysis, compared to the traditional method, which uses high concentrations of sulfuric acid, thus enabling economical saves and producing less amount of wastes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Parte externa de corte transversal de entrenó de cana-de-açúcar. Adaptado de VAN DILLEWIJN, 1975.....	23
Figura 2. Fluxograma simplificado da produção de açúcar e etanol 1G.	24
Figura 3. Fluxograma simplificado de produção de etanol 1G e 2G.	25
*C5 representam pentoses, principalmente xilose, e C6 representa glicose.	25
Figura 4. Representação da associação dos macromoleculares componentes na parede celular. Adaptado de HOFFMANN; JONES, 1989.	28
Figura 5. Mecanismo de hidrólise de uma unidade de celobiose. Adaptado de BOBLETER, 2005.....	29
Figura 6. Estrutura molecular da celulose. Adaptado de GURGEL, 2010.....	34
Figura 7. Representação esquemática da morfologia e obtenção de NFC e NCC.	37
Figura 8. Modelos de disposição nativa das nanofibrilas e nanocristais de celulose. a. Adaptado de POSTEK et al., 2011. b. Adaptado de CARVALHO, 2014.....	38
Figura 9. Microscopia eletrônica de transmissão de suspensão de nanofibrilas de celulose de beterraba. Adaptado de DUFRESNE; CAVAILLÉ; VIGNON, 1997.....	39
Figura 10. Imagem dos caldos de cana-de-açúcar extraídos. a. Unicamente da fração miolo. b. Sem a separação das frações. Adaptado de DUARTE, 2013.	50
Figura 11. Reator utilizado no estudo da resistência da sacarose para a hidrólise.	51
Figura 12. Curvas analíticas de CLAE para os açúcares. a. frutose. b. glicose. c. sacarose.	53
Figura 13. Curva analítica de CLAE para o produto de degradação HMF.	54
Figura 14. Reator utilizado no estudo de hidrotérmico.	57
Figura 15. Sistema extrator de líquidos por compressão.....	58
Figura 16. Gráficos de Pareto para os modelos do planejamento experimental 2 ² . a. rendimento; b. rendimento em base biomassa lignocelulósica; c. porcentagem de lignina total; d. porcentagem de deslignificação; e. porcentagem de remoção de polissacarídeos.....	65
Figura 17. Superfícies de potencial para os modelos do planejamento experimental 2 ² . a. rendimento; b. rendimento em base biomassa lignocelulósica; c. porcentagem de lignina total; d. porcentagem de deslignificação; e. porcentagem de remoção de polissacarídeos.....	66
Figura 18. Microscopia ótica das células de bagaço integral de cana-de-açúcar (425x). Adaptado de TRIANA et al., 1990.	74
Figura 19. Esquema do equipamento para a determinação do grau de refino Schopper-Riegler. Adaptado de IPT, 1988.	77
Figura 20. Distribuição de tamanhos de fibras obtidas por Morfi. Azul: Casca; Vermelho: Miolo.....	80
Figura 21. Difrátogramas das polpas branqueadas de miolo e casca.	81
Figura 22. Equipamento para produção de folhas de papel.	83
Figura 23. Esquema da aplicação de pressão em um teste de estouro de papel.	84

Figura 24. Esquema de realização do teste tração.....	85
Figura 25. Esquema de realização do teste de resistência à ruptura da fibra.	85
Figura 26. Esquema de equipamento COBB para determinação de absorvidade de água.	86
Figura 27. Esquema do vaso de Mariotte para determinação de permeabilidade de ar.....	87
Figura 28. Imagens de ESEM de folha de papel de casca de cana-de-açúcar.	88
Figura 29. Imagens de ESEM de folha de papel de miolo de cana-de-açúcar.....	89
Figura 30. Exemplo de titulação condutimétrica para determinação de concentração de grupos carboxílicos.....	96
Figura 31. Filmes de celulose nanofibrilada obtidos com 60 ciclos de polpa de casca e polpa de miolo.....	98
Figura 32. Estudo de transmitância de filmes de celulose nanofibrilada de polpa de casca com o aumento do número de ciclos de ultra refino.....	98
Figura 33. Estudo de transmitância de filmes de celulose nanofibrilada de polpa de miolo com o aumento do número de ciclos de ultra refino.....	99
Figura 34. Imagens de microscopia ótica de celulose nanofibrilada de polpa de casca com o aumento do número de ciclos de ultra refino.	101
Figura 35. Imagens de microscopia ótica de celulose nanofibrilada de polpa de miolo com o aumento do número de ciclos de ultra refino.	102
Figura 36. Imagens de AFM de celulose nanofibrilada de casca e miolo.....	103
Figura 37. Termogramas das amostras de celulose nanofibrilada de casca e miolo em comparação com as matérias-primas.	103
Figura 38. Curvas de rompimento por tração de filmes de celulose nanofibrilada de casca.	104
Figura 39. Curvas de rompimento por tração de filmes de celulose nanofibrilada de miolo.....	105
Figura 40. Dispersão de tamanhos das amostras de celulose II de casca e miolo de cana-de-açúcar.	110
Figura 41. Imagens de AFM de nanocristais de celulose II de casca e miolo de cana-de-açúcar.	111
Figura 42. Difractogramas dos nanocristais de celulose II de casca e miolo e de uma celulose I padrão.	112
Figura 43. Difractogramas dos nanocristais de celulose II de casca e miolo e de uma celulose I padrão.	113
Figura 44. Equipamento para extração SFT-250 e reator utilizado para hidrólise com água subcrítica.	115
Figura 45. Planejamento experimental 2 ² e pontos escolhidos para a hidrólise com polpas de miolo e casca. Adaptado de NOVO et al., 2016.....	117
Figura 46. Teste de hidrólise de celulose em reator com água pressurizado. a. material inicial; b. solução pós-hidrólise; c. solução após decantação (visão lateral); d. solução após decantação (visão superior); e. espalhamento de luz (visão lateral); f. espalhamento de luz (visão superior).....	120

Figura 47. Microscopia eletrônica de varredura por transmissão de celulose Avicel® hidrolisada.....	121
Figura 48. Microscopia eletrônica de varredura por transmissão de polpa branqueada de celulose II.....	122
Figura 49. Microscopia eletrônica de varredura ambiente da celulose microcristalina usada como matéria-prima.	123
Figura 50. Distribuição de tamanhos para as reações de hidrólise em água subcrítica. a. 120°C e 80 atm. b. 200°C e 80 atm. c. 120°C e 200 atm. d. 200°C e 200 atm. e. 160°C e 140 atm.....	126
Figura 51. Imagens de AFM das amostras de nanocristais de celulose obtidos via hidrólise com água subcrítica.	128
Figura 52. Esquema da formação de imagem por AFM.....	129
Figura 53. Filmes dos nanocristais obtidos via hidrólise em água subcrítica.....	130
Figura 54. Espectros de FTIR de nanocristais “a” e “d” e celulose microcristalina.....	131
Figura 55. Espectros de C ¹³ RMN de nanocristal “d” e celulose microcristalina.....	132
Figura 56. Espectros de refletância no visível de filmes de nanocristal de celulose obtidos via hidrólise em água subcrítica.	134
Figura 57. Espectros de XRD dos nanocristais de celulose obtidos via hidrólise em água subcrítica e o material original.	135
Figura 58. Termogramas dos nanocristais de celulose obtidos via hidrólise em água subcrítica, material original e nanocristal comercial.	136
Figura 59. Superfícies potenciais dos modelos 2 ² de hidrólise com água subcrítica. Adaptado de NOVO et al., 2016.....	140
Figura 60. Imagens de AFM de nanocristais de polpa de casca e miolo de cana produzidos via hidrólise com água subcrítica.....	143
Figura 61. Difrátogramas de raios-X de polpa de casca e das amostras de nanocristais obtidas via hidrólise em água subcrítica.	144
Figura 62. Difrátogramas de raios-X de polpa de miolo e das amostras de nanocristais obtidas via hidrólise em água subcrítica.	145
Figura 63. Termograma das amostras de nanocristal de casca e da matéria-prima.	146
Figura 64. Termograma das amostras de nanocristal de miolo e da matéria-prima.....	146
Figura 65. Distribuição de diâmetros hidrodinâmicos dos nanocristais obtidos via hidrólise com água/dióxido de carbono em condições subcríticas. a'. 120°C e 80 atm. b'. 200°C e 80 atm. c'. 120°C e 200 atm. d'. 200°C e 200 atm. e'. 160°C e 140 atm. f'. 160°C e 140 atm.	151
Figura 66. Imagens de AFM dos nanocristais obtidos via hidrólise com água/dióxido de carbono em condições subcríticas.	153
Figura 67. Difrátogramas dos nanocristais obtidos via hidrólise com água/dióxido de carbono em condições subcríticas.	154
Figura 68. Termogramas dos nanocristais obtidos via hidrólise com água/dióxido de carbono em condições subcríticas.	155

Figura 69. Espectros de FTIR de nanocristais obtidos via hidrólise com água/dióxido de carbono em condições subcríticas.....	156
Figura 70. Espectros de ¹³ C RMN de nanocristais obtidos via hidrólise com água/dióxido de carbono em condições subcríticas.....	157
Figura 71. Cromatogramas de Pyr-GC-MS de nanocristais obtidos via hidrólise com água/dióxido de carbono em condições subcríticas.	160
Figura 72. Superfícies potenciais dos modelos 2 ² de hidrólise com água/dióxido de carbono em condições subcríticas.....	163

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Condições reacionais de hidrólise de sacarose e concentrações de açúcares e produtos de degradação.....	54
Tabela 2. Planejamento experimental 2 ² , rendimentos e porcentagens de lignina.....	61
Tabela 3. Respostas para o planejamento experimental 2 ²	62
Tabela 4. Valores de p e R^2 para os modelos gerados para o planejamento experimental 2 ² com e sem a exclusão de fatores.....	63
Tabela 5. Condições reacionais de hidrólise ácido catalisada de sacarose e concentrações de açúcares e produtos de degradação.	70
Tabela 6. Características morfológicas das células de cana-de-açúcar mexicano. Retirado de SANJUÁN et al., 2001.....	74
Tabela 7. Caracterizações das polpas branqueadas de miolo e casca de cana.	78
Tabela 8. Caracterizações das folhas de papel de miolo e casca de cana.....	90
Tabela 9. Acompanhamento da morfologia das nanofibrilas de celulose de casca e miolo com o aumento do número de ciclos de ultra refino.	100
Tabela 10. Resultados de permeabilidade de ar e de módulo de Young para filmes de nanofibrilas de casca e miolo.	105
Tabela 11. Conteúdo de oxigênio, carbono e enxofre para os nanocristais de celulose II e nanocelulose comercial.	114
Tabela 12. Níveis e rendimento de nanocristais para as reações de hidrólise em água subcrítica.	124
Tabela 13. Análise de DLS e morfologia para as reações de hidrólise em água subcrítica.	125
Tabela 14. Conteúdo de oxigênio e carbono obtidos por análise elementar. Adaptado de NOVO et al., 2016.....	133
Tabela 15. Alvura, análise termogravimétrica e cristalinidade dos nanocristais produzidos por hidrólise em água subcrítica.	134
Tabela 16. Valores de p e R^2 para os modelos 2 ² de hidrólise com água subcrítica. Adaptado de NOVO et al., 2016.....	138
Tabela 17. Coeficientes para os modelos 2 ² de hidrólise com água subcrítica. Adaptado de NOVO et al., 2016.....	139
Tabela 18. Níveis e rendimento de nanocristais para as reações de hidrólise em água subcrítica de polpa de casca e miolo de cana-de-açúcar.	142
Tabela 19. Níveis e resultados das caracterizações de nanocristais para as reações de hidrólise com água/dióxido de carbono em condições subcríticas.	150
Tabela 20. Análise elemental dos nanocristais produzidos via hidrólise com água/dióxido de carbono em condições subcríticas e matéria-prima.	158
Tabela 21. Valores de p e R^2 para os modelos 2 ² de hidrólise com água/dióxido de carbono em condições subcríticas.	161

Tabela 22. Coeficientes para os modelos 2² de hidrólise com água/dióxido de carbono em condições subcríticas..... 162

SUMÁRIO

Resumo.....	7
Abstract	9
Lista de figuras	11
Lista de tabelas.....	15
1. Motivação.....	19
2. Estado da Arte	23
2.1. Produção de etanol de cana-de-açúcar: atualidade e perspectivas	23
2.1.1. Produção de etanol a partir do bagaço de cana-de-açúcar	27
2.2. Celulose: do macro a nanoestruturada.....	33
2.2.1. Nanofibrilas de Celulose.....	38
2.2.2. Nanocristais de celulose.....	40
2.3. Uso de sistemas termo-pressurizados para tratamento de biomassa.....	42
2.4. Biorrefinaria de cana-de-açúcar: obstáculos e possíveis soluções	45
3. Objetivos	47
3.1. Objetivos específicos.....	48
4. Estudos de pré-tratamento hidrotérmico.....	49
4.1. Coleta e processamento da Cana: Separação da fração casca e miolo	49
4.2. Estudo da estabilidade da sacarose frente a hidrólise.....	50
4.2.1. Resultados de estabilidade da sacarose frente a hidrólise em meio neutro	53
4.3. Estudo do pré-tratamento hidrotérmico da fração miolo	56
4.3.1. Resultados do pré-tratamento hidrotérmico de miolo.....	60
4.4. Estudo de estabilidade da sacarose frente a hidrólise em meio ácido.....	68
4.4.1. Resultados de estabilidade da sacarose frente a hidrólise ácido catalisada	69
4.5. Conclusões parciais e Perspectivas futuras.....	71
5. Estudo da Produção de papel.....	73
5.1. Produção de polpas de miolo e casca de cana-de-açúcar	75
5.1.1. Caracterização das polpas de miolo e casca	78
5.2. Produção de papel de miolo e casca de cana	82
5.2.1. Caracterização de folhas de papel de miolo e casca de cana-de-açúcar	87
5.3. Conclusões parciais	92
6. Estudo da produção de celulose nanofibrilada.....	95
6.1. Resultados da produção de celulose nanofibrilada de casca e miolo de cana-de-açúcar	97
6.2. Conclusões parciais	106

7. Estudo da produção de nanocristais de celulose	107
7.1. Obtenção de nanocristais de celulose II via hidrólise com H_2SO_4	107
7.1.1. Resultados da produção de nanocristais de celulose II	109
7.2. Hidrólise de celulose com água subcrítica.....	114
7.2.1. Resultados dos testes iniciais de hidrólise com água subcrítica de celulose	119
7.2.2. Resultados do planejamento experimental 2 ² para a hidrólise de celulose microcristalina com água subcrítica	122
7.2.3. Produção de nanocristais via água subcrítica de polpa de miolo e casca	141
7.3. Obtenção de nanocristais de celulose I via hidrólise com água/dióxido de carbono em condições subcríticas.....	147
7.3.1. Resultados do planejamento experimental 2 ² para hidrólise com água subcrítica associada com CO_2 líquido	148
7.4. Conclusões parciais.....	164
8. Conclusões	165
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	167

1. MOTIVAÇÃO

Nas últimas décadas observou-se tanto o crescimento das preocupações ambientais e de sustentabilidade quanto o aumento dos preços e a diminuição dos estoques do petróleo (CHERUBINI, 2010; LUO; VAN DER VOET; HUPPES, 2010; FILOSO et al., 2015). Consequentemente, estas preocupações se estenderam às áreas industriais e de pesquisa. Neste contexto, surgiu o conceito de biorrefinaria buscando a utilização integral da biomassa vegetal. Similarmente a uma refinaria de petróleo, uma biorrefinaria seria o processamento sustentável da biomassa renovável para a obtenção de uma ampla gama de produtos para o mercado (CHERUBINI, 2010).

No Brasil, uma das principais fontes de biomassa que poderia ser empregada em uma biorrefinaria é a cana-de-açúcar, insumo principal da agroindústria sucroalcooleira. Os principais fatores para isso são a grande produção anual de cana-de-açúcar e o fato desta levar a produtos bem estabelecidos no mercado. Estimou-se que a produção de cana-de-açúcar no Brasil em 2015 foi de 755 milhões toneladas segundo o levantamento sistemático da produção agrícola do IBGE (2015). Considerando que de cada tonelada de cana-de-açúcar processada, obtêm-se 250 Kg de bagaço com 50% de umidade (ZANIN et al., 2000), pouco menos de 190 milhões de toneladas deste subproduto foram produzidas em 2015. As usinas sucroalcooleiras naturalmente são modelos de biorrefinaria: a produção da usina pode variar entre a produção exclusiva de açúcar e a produção exclusiva de etanol, conforme o mercado indicar. Ademais, as usinas podem ainda produzir um terceiro produto que independe da produção dos primeiros dois: energia elétrica (ALVES et al., 2015).

Contudo, a potencialidade de produtos obtidos a partir da biomassa lignocelulósica ainda é muito maior. Uma primeira possibilidade é a ampliação da produção de etanol através da fermentação dos açúcares da fração polissacarídica presente nas biomassas lignocelulósicas (MACRELLI; MOGENSEN; ZACCHI, 2012). Esta via de obtenção de etanol é conhecida por etanol de segunda geração (2G). Além da produção de etanol de segunda geração, Morales-Rodriguez et al. (2016) avaliaram a possibilidade energética e econômica da coprodução de etanol 2G e xilitol. Outros compostos possíveis

de se obter a partir da fração polissacarídica da biomassa são: ácido succínico (BECHTHOLD et al., 2008; BORGES; PEREIRA, 2011); ácido levulínico (KARWA et al., 2015); butanol (QURESHI et al., 2013); furfural (NSUBUGA et al., 2016); hidroximetilfurfural (LIU et al., 2015); entre outros (CARVALHEIRO; DUARTE; GÍRIO, 2008; GANDINI, 2011).

Ademais, a partir de biomassa vegetal ainda é possível se obter metano (ALLEN et al., 2016), ceras (NUISSIER et al., 2002; GARCÍA et al., 2003; ŘEZANKA; SIGLER, 2006), flavonoides (LI et al., 2011) e outros compostos à base de lignina (MOERCK; REIMANN; KRINGSTAD, 1989; PULKKINEN; MÄKELÄ; MIKKONEN, 1989; HOMMA et al., 2010; NADJI et al., 2010). Finalmente, a outra indústria já existente que pode ser considerada como sendo uma biorrefinaria é a indústria de celulose e papel (RAFIONE et al., 2014).

Ainda neste contexto, o bagaço de cana-de-açúcar já foi usado para a produção de polpa celulósica para a fabricação de papel (YADAV; SHARMA; KOTHARI, 2003; AMALRAJ et al., 2008; LOIS-CORREA, 2012), como matéria-prima para vários outros produtos derivados de celulose (celulose microcristalina, carboximetilcelulose, hidroxietilcelulose, etc.) (PARAKILAR; BHATAWDEKAR, 1988; VIERA et al., 2007; GE; LI, 2013) e, mais recentemente, nanocristais de celulose (TEIXEIRA et al., 2011; JONOOBI et al., 2015). Assim, tecnicamente existe uma ampla gama de produtos que a agroindústria da cana-de-açúcar ainda poderia produzir. Portanto, novas tecnologias que busquem o aproveitamento integral da cana-de-açúcar, bem como a redução no consumo de energia, de água e de insumos químicos no processamento industrial devem ser desenvolvidas. Contudo, para que isto aconteça adaptações ao processo atual devem ser estudadas e implementadas.

A agroindústria de cana-de-açúcar registrou importantes desenvolvimentos tecnológicos desde sua instalação em nosso país, com destaque para o desenvolvimento de novas espécies e o aumento da eficiência energética do processo (ZANIN et al., 2000; GOES et al., 2011; SILVA et al., 2015). Entretanto, o método de extração do caldo permanece essencialmente o mesmo e consiste nas etapas de picagem e de moagem dos colmos da cana-de-açúcar. Apesar da recuperação quase integral da

sacarose, a tecnologia hoje empregada processa partes da planta que praticamente não contém sacarose (DUARTE, 2013).

Ademais, no processo atual de moagem da cana-de-açúcar ocorre a contaminação do caldo devido a dissolução de ceras e outros compostos presentes na epiderme da cana-de-açúcar (NUISSIER et al., 2002; DUARTE, 2013). Assim, em etapas posteriores do processamento é necessário realizar etapas de purificação do caldo. Essa purificação consome expressivas quantidades de reagentes químicos e encarece o processo.

Neste sentido, a pesquisa realizada por Duarte (2013) indica a possibilidade de realizar-se uma separação física do colmo sem que a quantidade de caldo a ser extraído seja alterada. Isto indicaria o acréscimo de uma etapa ao processamento da cana-de-açúcar. O processo semi-industrial “Tilby” de separação de casca e miolo (ANDERSON, 1978) é uma indicação da possibilidade de desenvolvimento de uma tecnologia industrial para realizar esta separação.

Grande parte da produção científica atual na temática de uma biorrefinaria se concentra na pesquisa voltada exclusivamente para a produção independente de etanol de segunda geração. Neste sentido, este trabalho busca indicar possibilidades diferentes das atualmente estudadas para a aplicação de uma biorrefinaria de cana-de-açúcar no Brasil, tanto na forma de produtos de maior valor agregado quanto no processamento da cana-de-açúcar.

2. ESTADO DA ARTE

2.1. PRODUÇÃO DE ETANOL DE CANA-DE-AÇÚCAR: ATUALIDADE E PERSPECTIVAS

A cana-de-açúcar é composta por diferentes conjuntos de células que respondem às diferentes necessidades da planta. As células de esclerênquima são as principais responsáveis pela estruturação e pelo suporte. Dessa maneira, a parte externa do colmo possui uma maior concentração destas células, apesar destas se distribuírem por toda a planta. Por outro lado, as células de parênquima localizam-se na parte interna do colmo e respondem pela acumulação de reserva de nutrientes, em particular, a sacarose que é extraída e empregada para a produção de açúcar e de etanol (ICIDCA, 1986; TRIANA et al., 1990). Na figura 1, são mostrados o corte transversal de um caule de cana-de-açúcar e os diferentes tipos de célula.

Figura 1. Parte externa de corte transversal de entrenó de cana-de-açúcar. Adaptado de VAN DILLEWIJN, 1975.

No Brasil, o processamento da cana-de-açúcar para a produção de açúcar e etanol de primeira geração (1G) consiste em quatro principais etapas: (1) uma etapa de extração do caldo através de processos de moagem; (2) uma etapa de concentração dos açúcares através da evaporação da água; (3) uma etapa de fermentação dos açúcares; (4) uma etapa de destilação do etanol. O fluxograma simplificado destes processos pode ser visualizado na figura 2.

Figura 2. Fluxograma simplificado da produção de açúcar e etanol 1G.

O aumento do consumo de derivados de petróleo associado ao crescimento das preocupações ecológicas impulsionou a busca de novas fontes de combustíveis líquidos nas últimas décadas (FILOSO et al., 2015). Neste contexto, as matérias-primas vegetais devem ser destacadas dentre as possíveis fontes. Alguns exemplos de usos destas materiais primas é a produção de etanol a partir de amido (KROUMOV; MÓDENES; TAIT, 2006) e de biodiesel a partir de óleos vegetais (MARCHETTI; MIGUEL; ERRAZU, 2007). Tendo em vista o uso de subprodutos, destaca-se o uso de biomassa lignocelulósica na obtenção de combustíveis líquidos, devido ao seu grande conteúdo de polissacarídeos (PRADO et al., 2016). Assim, iniciou-se as pesquisas que visam a obtenção de açúcares de fontes diferentes da sacarose. No Brasil, o bagaço de cana-de-açúcar é um dos materiais lignocelulósicos mais abundantes, como já indicado na seção 1. Esta biomassa contém cerca de 70% de polissacarídeos (GURGEL; PIMENTA; CURVELO, 2014) que tecnicamente podem ser separados e utilizados na produção de mais etanol. A utilização dos polissacarídeos presentes na cana-de-açúcar pressupõe sua separação e posterior hidrólise a monossacarídeos. A obtenção de etanol por esta via é denominada etanol de 2ª

geração (2G). Assim, vislumbra-se para o futuro a produção de etanol 1G e 2G em um único processo consolidado, como indicado esquematicamente na figura 3.

Figura 3. Fluxograma simplificado de produção de etanol 1G e 2G.

*C5 representam pentoses, principalmente xilose, e C6 representa glicose.

Nesta linha de pensamento, a rota de 1G continuaria seguindo as mesmas etapas descritas anteriormente. Já analisando individualmente o processo 2G, verifica-se que muitas etapas de tratamento químico seriam aplicadas, o que encarece esta via de produção. Desta maneira, a introdução de etapas 2G deveria ser acompanhada de mudanças nos estágios 1G para que o processo seja economicamente viável. Alguns dos pontos que podem ser melhorados para a viabilidade desta integração são: a redução da quantidade de água empregada no processo, o menor consumo de energia da etapa de moagem e a fermentação conjunta de diferentes tipos de açúcares. Estas mudanças devem ainda contemplar as modernas propostas de biorrefinaria (MACEDO, 2007; CHERUBINI, 2010; FITZPATRICK et al., 2010; LUO; VAN DER VOET; HUPPES, 2010).

Atualmente, a extração do caldo rico em sacarose é realizada pelo rompimento mecânico da parede celular das células de parênquima (TRIANA et al., 1990). Pode-se observar na figura 1 que,

partindo do centro e caminhando para as áreas mais externas do colmo, a quantidade de células de esclerênquima aumenta e que o tamanho das células de parênquima diminui (VAN DILLEWIJN, 1975; TRIANA et al., 1990). Entretanto, é realizada a moagem da cana-de-açúcar de maneira integral. Assim, a parte mais externa do colmo por ser mais rígida oferece maior resistência mecânica ao tratamento mecânico. Ao mesmo tempo, a esta parte mais externa do material atua como uma barreira para a extração o que exige a aplicação de elevadas pressões de cisalhamento com grande consumo energético. Por outro lado, a utilização do bagaço de cana-de-açúcar como combustível em caldeiras para a geração de vapor e energia contribui decisivamente para a economia do processo (NOVO et al., 2011; ALVES et al., 2015). Assim, a utilização do bagaço de cana para a produção de etanol 2G também deve estar associada à otimização do consumo de energia para não comprometer o balanço energético das usinas (PORTUGAL-PEREIRA et al., 2015).

Algumas alternativas para a etapa de moagem tradicional já foram desenvolvidas. Um exemplo é o processo de extração do caldo rico em sacarose por via úmida. Nesta técnica, um fluxo de água aquecida promove a difusão de sacarose do meio mais concentrado para o menos concentrado. Neste processo promove-se a remoção de quantidades superiores a 97% do açúcar presente na planta. Contudo, este método ainda exige um processo prévio de moagem para a abertura das células de parênquima (REIN, 1995; RABELO et al., 2008; APPIAH-NKANSAH et al., 2016).

Outro processo diferenciado é o método desenvolvido pela empresa *KTC Tilby* há mais de 20 anos (TILBY, 1993), mas que ainda não se encontra difundido. Diferente do tradicional, a primeira etapa deste processo consiste no seccionamento longitudinal dos colmos da casca da cana-de-açúcar. Em seguida, ocorre a separação física da fração interna em colmos pré-seccionados através de raspagem. Por fim, o caldo é extraído da fração interna, chamada de miolo, por um processo de moagem (ANDERSON, 1978; TILBY, 1993). Desta maneira, o processo consegue produzir duas frações físicas com maior valor agregado: a casca e o miolo desestruturado. A primeira fração é tratada para remoção de ceras da epiderme e o material fibroso é utilizado para confecção de painéis aglomerados e/ou laminados e, virtualmente, para a produção de papel (ANDERSON, 1978). A segunda fração é

submetida a um processo simples de moagem para extração do caldo rico em açúcares. O processo leva a uma menor contaminação do caldo, diminuindo custos em etapas de purificação do mesmo (ANDERSON, 1978; TILBY, 1993; GARCÍA et al., 2003; CHIPARUS, 2004; AMALRAJ et al., 2008).

Para a produção de etanol 2G, normalmente considera-se a utilização de celulose como matéria prima. Além da celulose ser o polissacarídeo presente em maior porcentagem em diversas fontes lignocelulósicas, a presença exclusiva de anidroglicose facilita a etapa de fermentação pois existem vários microrganismos capazes de fermentar a glicose. Em relação ao processamento necessário para a obtenção do etanol 2G celulósico, duas etapas devem, necessariamente, ser consideradas: pré-tratamento e hidrólise.

As operações de pré-tratamento visam a remoção de hemiceluloses e de lignina, enquanto que a hidrólise é responsável pela produção de glicose a partir da celulose. As etapas adicionais necessárias à produção do etanol 2G levam a que este seja obtido a um custo mais elevado que o etanol 1G. Assim, a viabilidade de produção de etanol 2G deve estar associada a processos de baixo consumo de energia e de insumos e, não menos importante, à valorização dos subprodutos gerados no processo.

2.1.1. Produção de etanol a partir do bagaço de cana-de-açúcar

A etapa de conversão da celulose a glicose, geralmente, exige a realização de pré-tratamentos físicos e/ou químicos para promover a redução da recalcitrância natural da fibra vegetal (BAYNE; ULIJN; HALLING, 2013). Quando envolvem reações químicas, estes processos visam, principalmente, a remoção das hemiceluloses e da lignina (DRIEMEIER; OLIVEIRA; CURVELO, 2016).

As paredes celulares dos materiais lignocelulósicos possuem três componentes macromoleculares principais: a celulose, as hemiceluloses e a lignina. Estes componentes estão intimamente estruturados nos materiais lignocelulósicos. Existem muitas representações desta estruturação, sendo que na figura 4 é mostrado um destes exemplos. A desestruturação desta

associação pode ser realizada pela remoção seletiva das hemiceluloses, seguida da remoção de ligninas ou em uma única etapa que promova a remoção destas duas substâncias. A remoção seletiva de hemiceluloses é realizada por processos genericamente denominados de pré-tratamentos hidrotérmicos (MAGALHÃES DA SILVA; MORAIS; BOGEL-LUKASIK, 2014). Os processos ou pré-tratamentos de deslignificação promovem a remoção de lignina ou a remoção conjunta de hemiceluloses e de lignina (NOVO et al., 2011). Os processos de deslignificação são amplamente empregados para a produção de polpas celulósicas na indústria de celulose e papel.

Figura 4. Representação da associação dos macromoleculares componentes na parede celular. Adaptado de HOFFMANN; JONES, 1989.

2.1.1.1. Pré-tratamento hidrotérmico

Os pré-tratamentos hidrotérmicos podem ser definidos, basicamente, pelo uso de água e aquecimento para a extração das hemiceluloses. Este processo pode ocorrer de três maneiras: em meio ácido, alcalino ou em meio neutro. Em meio ácido o mecanismo reacional segue um mecanismo de reação do tipo SN1 no qual a ligação glicosídica é enfraquecida pela protonação do oxigênio, ocorrendo a formação do carbocátion. Em meio neutro, esta reação ocorre seguindo um mecanismo similar ao descrito para a reação ácida, sendo o próton proveniente da dissociação natural da água.

Finalmente, no mecanismo alcalino, a reação segue um mecanismo do tipo SN2, no qual o íon hidroxil atua como nucleófilo forte e ataca o carbono 1, quebrando a ligação glicosídica (BOBLETER, 2005). A figura 5 mostra o mecanismo considerando a hidrólise para uma unidade de celobiose, porém o mesmo mecanismo pode ser aplicado para outros polissacarídeos. Na cana-de-açúcar, o principal açúcar das hemiceluloses é a xilose porém, dependendo da matéria prima, a proporção e as unidades sacarídicas podem variar (GÍRIO et al., 2010).

Figura 5. Mecanismo de hidrólise de uma unidade de celobiose. Adaptado de BOBLETER, 2005.

Após esse processo, obtém-se uma solução aquosa rica em açúcares, que por sua vez pode ser utilizada em vários processos, como a produção de etanol por fermentação (SILVA et al., 2012) ou a produção de outros insumos químicos como, por exemplo, furfural, xilitol e ácido succínico (MOHAGHEGHI; RUTH; SCHELL, 2006; CHENG et al., 2007, 2008; VARGAS BETANCUR; PEREIRA, 2010; BORGES; PEREIRA, 2011; PRAKASH et al., 2011; ABRIL; MEDINA; ABRIL, 2012).

Tendo em vista a aplicação destas tecnologias em escala industrial, os processos de pré-tratamentos hidrotérmicos devem apresentar baixo custo, consumir a menor quantidade possível de água e produzir licores concentrados. A produção de etanol 1G consome atualmente cerca de 1,8 toneladas de água para cada tonelada de cana processada (CONAB, 2008; MOREIRA, 2012) e este consumo deve aumentar com a introdução de processos de produção de etanol 2G. Assim, estes novos processos devem ser concebidos buscando utilizar a menor quantidade de água possível.

Vallejos e colaboradores (2012) estudaram a utilização de razões líquido/sólido baixas em reações hidrotérmicas. De modo geral, nas condições estudadas, os autores observaram que a maior parte da xilose extraída estava na forma de oligômeros de xilana. Neste estudo, os autores verificaram que a uma mesma temperatura, razões mais baixas tendem a resultar em maiores perdas de massa e extrações de xilana. Processos hidrotérmicos em meio neutro ocorrem segundo um mecanismo autocatalítico. Neste fenômeno, inicialmente a reação ocorre em meio neutro, porém conforme ocorre a hidrólise de grupos acetil presente nas hemiceluloses a ácido acético, o meio passa a possuir um caráter ácido (CARVALHEIRO; DUARTE; GÍRIO, 2008). Assim, no final, o mecanismo corresponde ao de uma hidrólise autocatalisada por ácido. Desta maneira, com menores volumes de água para uma mesma quantidade de biomassa produz soluções mais concentradas em ácido acético o que, por sua vez, permite uma maior extensão da reação (VALLEJOS et al., 2012).

2.1.1.2. Tratamento de deslignificação

Dois fatores principais diferenciam os diferentes processos de deslignificação: a capacidade do meio reacional de promover quebras entre as unidades monoméricas da lignina e a capacidade de solubilização dos fragmentos de lignina no meio reacional (NOVO, 2012). Os processos mais utilizados nas indústrias de papel e celulose utilizam soluções aquosas e alcalinas para a promover a hidrólise da lignina. Nestas condições reacionais, ocorre a formação de fragmentos de lignina ionizados aumentando a solubilidade em meio aquoso (HEITNER; DIMMEL; SCHMIDT, 2010). Para se obter estas condições reacionais, é necessária a utilização de elevadas concentrações de reagentes inorgânicos. Para que estes processos sejam economicamente viáveis é necessário realizar etapas para recuperação destes compostos inorgânicos (GEORG, 2000; NOVO et al., 2011).

Outro processo que possui potencial para aplicação industrial são os processos de deslignificação organossolve. Nestes, a hidrólise da lignina é feita em meio neutro ou ácido, formando fragmentos não ionizados. Assim, é necessário utilizar uma mistura de solventes orgânicos e água para promover a solubilização destes fragmentos (LIU et al., 1999; NOVO, 2012). O principal sistema de solventes utilizado é o etanol/água (PYE; LORA, 1991). Nestas reações, a recuperação dos solventes empregados também é essencial para a viabilidade econômica (NOVO et al., 2011). Outra vantagem econômica do processo organossolve quando comparado ao processo Kraft é a obtenção de lignina como subproduto (LORA et al., 1989).

Dentre os processos de deslignificação organossolve, pode-se destacar o uso conjunto de dióxido de carbono no estado subcrítico (PASQUINI et al., 2005a, 2005b). Nestes, o uso de dióxido de carbono subcrítico contribui tanto pela redução da quantidade de solvente utilizado quanto para a redução do pH do meio reacional (PASQUINI et al., 2005b). A produção de dióxido de carbono, como subprodutos dos processos de fermentação de açúcares das próprias usinas (MATSUSHITA et al., 2010), é mais um atrativo para sua utilização nas etapas de pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar.

Nos processos organossolve associados ou não ao dióxido de carbono ao realizar-se a recuperação do solvente, por um processo de evaporação, obtêm-se como subproduto os fragmentos de lignina extraídos durante o processo (MUURINEN, 2000). Desta maneira, este subproduto pode ainda se constituir em matéria prima para a biorrefinaria da cana-de-açúcar (HOMMA et al., 2010; NADJI et al., 2010; KANG et al., 2011; KIJIMA et al., 2011; GORDOBIL et al., 2016; JOFFRES et al., 2016; RIAZ et al., 2016).

2.1.1.3. Fermentação de açúcares

Atualmente, a fermentação para a produção de etanol é realizada apenas com a sacarose como fonte de carbono para o metabolismo dos microrganismos. Contudo, tendo em vista a produção de etanol 2G, é necessário realizar a fermentação não só de sacarose quanto também das frações C5 e C6 de açúcares. Neste sentido, pesquisas vem sendo desenvolvidas para a obtenção de microrganismos capazes de promover a fermentação destas frações. A fermentação das pentoses provenientes da despolimerização das hemiceluloses foi demonstrada por Shupe e Liu (2012), pelo uso de microrganismos *Candida shehatae* e *Pichia stipitismenos*. Similarmente, Silva e colaboradores (2011) também verificaram a capacidade fermentativa da fração C5 pelo uso de microrganismo *Pichia stipitis*. Nos três casos, as espécies de microrganismos são diferentes das utilizadas para a fermentação da sacarose. Utilizando uma estratégia diferente, Silva e colaboradores (2012) realizaram a imobilização da enzima glucose isomerase em quitosana e desta maneira verificaram a viabilidade da fermentação de xilose utilizando *Saccharomyces cerevisiae* em reatores de leito fixo.

A fermentação conjunta de glicose proveniente da celulose e açúcares C5 provenientes das hemiceluloses já vem sendo pesquisada visando a produção de etanol 2G. A fermentação simultânea de xilose e glicose, ou celobiose, foi demonstrada tanto por Crespo e colaboradores (2012) pela microrganismo *Caloramator boliviensis*, quanto por Ha e colaboradores (2011) pelo microrganismo *Saccharomyces cerevisiae* modificado geneticamente. Posteriormente, Miller e colaboradores (2012)

demostrou que o uso de xilose isomerase em conjunto com *Saccharomyces pastorianus* e com *Saccharomyces cerevisiae* elevam a produtividade da fermentação simultânea de glicose e de xilose a etanol.

Além do desenvolvimento do próprio processo fermentativo e de seleção de microrganismos mais resistentes, as etapas de hidrólise devem evitar diluições excessivas e minimizar a formação de inibidores de fermentação. Neste sentido, Fujitomi e colaboradores (2012) estudaram a deleção do gene PHO13 em *Saccharomyces cerevisiae*, permitindo uma produção mais elevada de etanol na presença dos ácidos acético e fórmico e de furfural.

Finalmente, a fermentação conjunta dos licores provenientes da hidrólise da celulose e da clarificação da sacarose já é tratada como processo base para produção de etanol em usinas que integrem a produção 1G e 2G. Um passo definitivo contemplaria a fermentação unificada de todas as correntes de açúcares de sacarose, glicose e xilose.

2.2. CELULOSE: DO MACRO A NANOESTRUTURADA

A grande disponibilidade de matérias primas distribuídas por todo globo é uma das grandes vantagens em se utilizar materiais e compostos provenientes da biomassa vegetal. Neste contexto, dentre os polímeros naturais a celulose é o mais abundante no planeta, correspondendo a cerca de $1,5 \times 10^{12}$ toneladas do total de produção de biomassa anual em 2005 (KLEMM et al., 2005).

O uso da celulose pelo ser humano pode ser traçado até o homem pré-histórico. Inicialmente, o uso não era diretamente da celulose, mas sim do material lignocelulósico, usado como combustível e material para confecção de ferramentas. Há indicações do uso de celulose datados em 3000 A.C.: no antigo Egito e Índia o uso de celulose de algodão para a confecção de fios; no Egito o uso da medula de *Cyperus papyrus* para a confecção de papiro, entre outros. Em termos de uso moderno, o estudo sistemático da celulose tanto em termos estruturais quando de derivados só se deu na primeira metade do século XIX (HON, 1994). Atualmente o principal setor industrial que utiliza a celulose ou

seus derivados é a indústria de papel e celulose, com uma produção de polpa estimada em mais de 15 milhões de toneladas no Brasil em 2013 (BRACELPA, 2014).

A indústria de papel e celulose, no Brasil, utiliza como matéria prima principal madeira de angiospermas, contudo uma pequena porcentagem de gimnospermas também são usadas (BRACELPA, 2014, 2016). Atualmente 98% da produção de papel e celulose brasileira provem de florestas de remanejamento da angiosperma do gênero *Eucalyptus* ou da gimnosperma do genero *Pinus* (BRACELPA, 2016). Apesar da indústria de papel e celulose estar bem consolidada com a produção a partir de madeira em todo o mundo, outras fontes de celulose já foram consideradas para a produção. Das matérias primas pesquisadas geralmente busca-se a utilização de resíduos da produção agrícola. Alguns dos exemplos de matérias primas pesquisadas são: bambu (VENA; GÖRGENS; RYPSTRA, 2010), palha da gramínea do gênero *Achnatherum* (LI; SUN; HE, 2015); folha de abacaxi (LAFTAH; ABDUL RAHAMAN, 2015); resíduo da poda de laranjeiras (MORAL et al., 2015); palha e ponteira de cana-de-açúcar (DEEPCHAND, 1987); cana-de-açúcar selvagem (AMALRAJ et al., 2008); além de bagaço de cana-de-açúcar (KHRISTOVA et al., 2006).

A celulose é uma das três macromoléculas principais presentes na biomassa lignocelulósica. A disposição da celulose na parede celular pode ser observada na figura 4 (pagina 28), mostrada anteriormente. A celulose é um polímero natural formado por unidades de anidroglicose unidas por ligações glicosídicas. Tecnicamente, apesar de todas as unidades serem de anidroglicose, a unidade repetitiva corresponde a celobiose, como indicado na figura 6.

Figura 6. Estrutura molecular da celulose. Adaptado de GURGEL, 2010.

A presença de grupos hidroxila expostos na cadeia celulósica permitem o estabelecimento de ligações de hidrogênio inter e intramoleculares (KLEMM et al., 2005). Assim, a celulose possui uma grande tendência de formação de fases cristalinas (OLIVEIRA, 2014). A celulose é um material polimorfo, ou seja, possui diversas fases cristalinas (SASAKI; ADSCHIRI; ARAI, 2003; KLEMM et al., 2005). As duas principais fases cristalinas nativas da celulose são denominadas I α e I β , conhecidas anteriormente por celulose I (KLEMM et al., 2005). Essas duas fases possuem estruturas cristalinas conhecidas com variações nas estruturas das células unitárias (NISHIYAMA; LANGAN; CHANZY, 2002; NISHIYAMA et al., 2003b; KLEMM et al., 2005). Contudo, existem ainda cadeias celulósicas com baixo nível de organização cristalina, chamadas de amorfas ou paracristalinas (NISHIYAMA et al., 2003a; KULASINSKI et al., 2014). Apesar das regiões de baixa cristalinidade serem minoritárias, estas regiões tem uma grande participação no processo de solubilização e hidrólise das cadeias de celulose. São nestas regiões onde há maior permeabilidade que os solventes e reagentes atuam ou na quebra de ligações de hidrogênio levando a solubilização ou na quebra das ligações glicosídicas (OLIVEIRA, 2014).

Dentre os possíveis produtos obtidos de polpa celulósica a nanocelulose se destaca por suas potencialidades de aplicação (DUFRESNE, 2013). As nanoceluloses são estruturas de celulose que possuem ao menos uma de suas dimensões na escala nanométrica (MARIANO; EL KISSI; DUFRESNE, 2014). Na última década, a pesquisa a respeito de nanocelulose teve um grande crescimento, como exemplificado por Mariano e colaboradores (2014). O número de publicações utilizando palavras-chave relacionadas a este tema passou de algumas dezenas publicadas em 2005 para mais de 600 publicadas em 2013 (MARIANO; EL KISSI; DUFRESNE, 2014). Este aumento se relaciona, principalmente, pelo desejo de utilizar materiais renováveis e a promessa de obter melhoras mecânicas com o uso dos mesmos como reforço em materiais compósitos (HABIBI; LUCIA; ROJAS, 2010; EICHHORN, 2011; MOON et al., 2011; MARIANO; EL KISSI; DUFRESNE, 2014; JONOOBI et al., 2015).

O campo de aplicações das nanoceluloses é amplo. Dentre as possibilidades de aplicações, algumas são: como reforço em nanocompósitos, buscando alterar alguma propriedade físico-química ou mecânica (SIQUEIRA; BRAS; DUFRESNE, 2010b; ESPINO-PÉREZ et al., 2013; ZHANG et al., 2014; MARIANO; EL KISSI; DUFRESNE, 2015, 2016; NG et al., 2015); em materiais inteligentes, nos quais o material altera alguma propriedade respondendo a algum estímulo externo (DAGNON et al., 2013; CHEN et al., 2014; BARDET; BELGACEM; BRAS, 2015); em sistemas de liberação controlada de medicamentos (AKHLAGHI; BERRY; TAM, 2013; LIN; DUFRESNE, 2013); e em formulações antimicrobianas (AZIZI et al., 2013; DE CASTRO et al., 2016).

Existem muitas maneiras de se produzir celulose nanométrica. A primeira estratégia é sintetizar diretamente as cadeias de celulose de tamanho nanométrico. Este método utiliza bactérias capazes de metabolizar outros compostos e produzir uma celulose conhecida por celulose bacteriana (ROZENBERGA et al., 2016; SHAO et al., 2016). Esta estratégia pode produzir nanoceluloses com baixa dispersão de tamanhos, porém possui duas desvantagens: a baixa produtividade e o tempo necessário para a produção (BELGACEM; GANDINI, 2008). A segunda estratégia é separar ou fragmentar uma fibra de celulose. Existem muitos processos capazes de desestruturar uma fibra de celulose, sendo que estes podem ser mecânicos, químicos ou enzimáticos. Existem basicamente dois tipos de nanoceluloses obtidos via desestruturação: nanofibrilas de celulose (NFC); e nanocristais de celulose (NCC) (SACUI et al., 2014).

As nanofibrilas e os nanocristais de celulose se diferenciam tanto pelos métodos de obtenção quanto por características morfológicas (SIQUEIRA; BRAS; DUFRESNE, 2010b; LAVOINE et al., 2012; BRINCHI et al., 2013). Na figura 7 pode-se observar uma representação simplista destas duas nanoceluloses.

Figura 7. Representação esquemática da morfologia e obtenção de NFC e NCC.

Não existe ainda um consenso de como é a estruturação nativa destes dois tipos de nanocelulose em uma fibra de celulose. O modelo mais difundido sugere que os nanocristais de celulose são subestruturas das nanofibrilas de celulose (figura 8a), tendo assim tanto o comprimento quanto o diâmetro inferiores ao de uma nanofibrila (MOON et al., 2011; POSTEK et al., 2011). Analisando imagens de microscopia eletrônica e determinando as dimensões de amostras de nanofibrilas e nanocristais de celulose, Carvalho (2014) sugeriu um modelo no qual a nanofibrila possui o diâmetro menor ou igual ao do nanocristal. Neste modelo as nanofibrilas e os nanocristais seriam compostos de algumas unidades de fibrilas elementares. Desta maneira, a presença de zonas amorfas coincidentes daria o caráter flexível a nanofibrila, enquanto a ausência dos mesmos nos nanocristais os tornariam rígidos (CARVALHO, 2014).

Figura 8. Modelos de disposição nativa das nanofibrilas e nanocristais de celulose. a. Adaptado de POSTEK et al., 2011. b. Adaptado de CARVALHO, 2014.

2.2.1. Nanofibrilas de Celulose

Como descrito anteriormente, as nanofibrilas de celulose são estruturas flexíveis com espessura na escala nanométrica. Geralmente, estas possuem alguns micrometros de comprimento e espessuras menores do que 100 nm (ABE; IWAMOTO; YANO, 2007; MISSOUM; BELGACEM; BRAS, 2013). Na figura 9 é mostrado uma microscopia de transmissão de uma suspensão de nanofibrilas de celulose.

Figura 9. Microscopia eletrônica de transmissão de suspensão de nanofibrilas de celulose de beterraba. Adaptado de DUFRESNE; CAVAILLÉ; VIGNON, 1997.

Estas nanofibrilas são produzidas pela associação de processos mecânicos (WANG; SAIN, 2007; BHATTACHARYA; GERMINARIO; WINTER, 2008; SIQUEIRA; BRAS; DUFRESNE, 2009, 2010b; LAVOINE et al., 2012; ABDUL KHALIL et al., 2014) a pré-tratamentos químicos (BOLDIZAR et al., 1987; SAITO et al., 2007; BENHAMOU et al., 2014; LI et al., 2014; HASSAN et al., 2015) ou enzimáticos (HENRIKSSON et al., 2007; PÄÄKKÖ et al., 2007; HASSAN et al., 2015). Desta maneira, é possível se obter nanofibrilas modificadas superficialmente com grupos carregados dependendo do pré-tratamento químico utilizado. Logo, é possível produzir suspensões estáveis destes materiais, como também suspensões pouco estáveis (MISSOUM; BELGACEM; BRAS, 2013).

Alguns dos processos mecânicos utilizados para a preparação de nanofibrilas de celulose são: refino/homogeneização; microfluidização; moagem; moagem criogênica; e ultrasonicação (ABDUL KHALIL et al., 2014). Dentre os pré-tratamentos químicos utilizados na produção de nanofibrilas de celulose se destaca o uso da oxidação mediada pelo radical 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxil (TEMPO). Esta oxidação promove a formação de grupos carboxílicos na superfície, resultando em cargas superficiais que auxiliam sua estabilidade em suspensão (LAVOINE et al., 2012).

Os principais usos vislumbrados para as nanofibrilas de celulose são em reforços em materiais compósitos (OINONEN et al., 2016; ZHOU et al., 2016) ou em papeis (TAIPALE et al., 2010; HII et al., 2012), e como recobrimento de outros materiais para, por exemplo, produzir embalagens e emplastos (LAVOINE et al., 2015; SAINI et al., 2016a, 2016b). O uso como reforço em materiais compósitos ou em papeis geralmente é associado a melhora das propriedades mecânicas, devido ao elevado módulo de Young que estes proporcionam (DUFRESNE, 2013). O comprimento elevado destas fibrilas, apesar de facilitar a melhoras nas propriedades mecânicas em materiais compósitos também promove maior ocorrência de emaranhados e aglomerados de nanofibrilas (MISSOUM; BELGACEM; BRAS, 2013).

2.2.2. Nanocristais de celulose

Por sua vez, os nanocristais de celulose são estruturas aciculares rígidas. Estes têm comprimentos consideravelmente menores que as nanofibrilas de celulose. Nos nanocristais, ambas as dimensões estão na escala nanométrica tendo entre 100 e 500 nm de comprimento e até 50 nm de espessura (MOON et al., 2011; CARPENTER; DE LANNOY; WIESNER, 2015).

Os nanocristais de celulose são obtidos através de tratamentos químicos que promovem a hidrólise de grande parte da fração amorfa das fibras de celulose (DUFRESNE, 2013; DUFRESNE; THOMAS; POTHAN, 2013; NOVO et al., 2015). A extração de nanocristais de celulose ocorre pela hidrólise das frações mais acessíveis e menos estruturadas das cadeias de celulose, como demonstrado na figura 8. Isto ocorre porque estas regiões amorfas ou para-cristalinas estão mais acessíveis aos reagentes e oferecem menor resistência aos ataques de ácidos (BECK-CANDANEDO; ROMAN; GRAY, 2005; FILSON; DAWSON-ANDOH, 2009; HABIBI; LUCIA; ROJAS, 2010; PIRANI; HASHAIKEH, 2013; LI et al., 2014). O mecanismo reacional da hidrólise da celulose é essencialmente o mesmo mostrado na figura 5, contudo neste caso as cisões ocorrem principalmente nas frações menos resistentes da celulose.

O principal processo de hidrólise utiliza soluções de ácido sulfúrico em elevadas concentrações, contudo outros ácidos fortes já foram usados na obtenção de nanocristais de celulose (ARAKI et al., 2000; FILSON; DAWSON-ANDOH, 2009; HABIBI; LUCIA; ROJAS, 2010; EICHHORN, 2011; MOON et al., 2011; BRINCHI et al., 2013). A hidrólise realizada em ácido sulfúrico resulta em nanocristais sulfatados. Estes grupos, por um lado, auxiliam na estabilidade de uma suspensão em água, porém também diminuem a estabilidade térmica em relação a celulose pura (LIN; DUFRESNE, 2014). A análise térmica de nanocristais de celulose obtidos via hidrólise com ácido clorídrico ou com água subcrítica além de estudos de dessulfatação e pós-sulfatação comprovam que menores quantidades de grupos sulfato substituídos geram resultados mais próximos ao da celulose pura (ARAKI et al., 2000; LIN; DUFRESNE, 2014; NOVO et al., 2015, 2016).

A hidrólise com ácido sulfúrico apresenta alguns problemas para sua aplicação em grande escala: o elevado custo de produção devido tanto ao consumo de insumos quanto de instalação; e o impacto ambiental associado ao processo global. Um dos principais gastos ocorre após a reação, no qual numerosas etapas de lavagem são realizadas para remover o ácido sulfúrico em excesso, como discutido por Novo et al. (2015). Contudo, atualmente já existe a comercialização de suspensões de nanocristais de celulose (UMAINE, 2016).

Diferentemente de fibras e das nanofibrilas de celulose, acredita-se que a grande capacidade de reforço dos nanocristais de celulose em materiais compósitos está associada a formação de uma rede de percolação (FAVIER et al., 1995; FAVIER; CHANZY; CAVAILLE, 1995; DUFRESNE, 2008; LIN; DUFRESNE, 2013). Enquanto uma fibra ou nanofibrila possui um tamanho suficiente para promover a melhora mecânica, os nanocristais possuem comprimento menor. Desta maneira, a formação de uma rede de percolação que virtualmente interconectaria todos os nanocristais permitiria a distribuição da tração aplicada. Isto implica que existe uma concentração limite abaixo da qual não se promove o reforço (DUFRESNE, 2008). Da mesma maneira, utilizando este modelo de percolação a concentração limite estaria interligada com o comprimento dos nanocristais (LIN; DUFRESNE, 2013). Contudo, ainda

não existe uma correlação clara entre a relação largura-diâmetro com resultados de reforço mecânico (BRAS et al., 2011).

2.3. USO DE SISTEMAS TERMO-PRESSURIZADOS PARA TRATAMENTO DE BIOMASSA

Desde o final da década de 1950 muitos estudos foram realizados utilizando-se fluidos no estado supercrítico para a realização de extração de produtos naturais em diversas fontes de biomassa. A grande permeabilidade que estes fluidos possuem, associados a propriedades de solubilização interessantes para uma grande gama de substâncias foi o principal incentivador destes estudos (WILLIAMS, 1981; PASQUINI et al., 2005b; MARTÍNEZ; AGUIAR, 2013). Os fluidos supercríticos se caracterizam por estarem acima da temperatura e pressão críticas de uma substância (ECKERT; KNUTSON; DEBENEDETTI, 1996). Assim, a aplicação destes sistemas para modificação química da biomassa só foi publicada na literatura no final da década de 1970 (PASQUINI et al., 2005a).

Os estudos iniciais foram realizados objetivando a liquefação ou gaseificação dos materiais lignocelulósicos. Utilizando-se solventes orgânicos em condições supercríticas ocorre a pirólise dos materiais lignocelulósicos e a consequente liquefação ou gaseificação (PASQUINI et al., 2005a). Posteriormente, os estudos utilizando líquidos no estado supercrítico e biomassa lignocelulósica objetivaram a deslignificação. Nestes, geralmente utilizou-se dióxido de carbono associado a um co-solvente orgânico em condições sub e supercríticas (BLUDWORTH; KNOPF, 1993; KIRAN; BALKAN, 1994; REIS MACHADO et al., 1994; PASQUINI et al., 2005a, 2005b; EVSTAFIEV; FOMINA; PRIVALOVA, 2012; LV et al., 2013).

O uso de água como solvente em um sistema reacional de tratamento de biomassa lignocelulósica pode ter duas principais finalidades: a total liquefação/gaseificação do material; ou a hidrólise parcial do material (KRUSE, 2008; BRUNNER, 2009; LASKAR et al., 2013; TOLONEN et al., 2013; CARDENAS-TORO et al., 2014; MAGALHÃES DA SILVA; MORAIS; BOGEL-ŁUKASIK, 2014). A primeira estratégia produz principalmente óleos oxigenados ou gás de síntese (KRUSE, 2008). Já a segunda

estratégia produz monômeros de açúcar, produtos de degradação e fragmentos de lignina. Nesta segunda, obtêm-se ainda o resíduo sólido não hidrolisado do material lignocelulósico como subproduto (TOLONEN et al., 2013; CARDENAS-TORO et al., 2014; MAGALHÃES DA SILVA; MORAIS; BOGEL-LUKASIK, 2014).

Os processos que geram gaseificação têm uma vantagem intrínseca da estratégia: leva-se toda a biomassa sempre para a mesma gama de compostos. Desta forma, por um lado é possível utilizar diversas matérias primas para gerar um único produto, por outro, não se aproveita a variedade estrutural natural das diversas frações da biomassa (MATSUMURA et al., 2005).

Considerando-se a segunda estratégia de se fracionar a biomassa lignocelulósica, pode-se aplicar a água em dois principais processos: no uso como único solvente líquido e no uso em sistemas de solventes. Como o uso exclusivo da água, realiza-se a extração da fração polissacarídica na forma de oligômeros solúveis. Com o uso em sistemas de solventes, utiliza-se geralmente solventes com características menos polares com o intuito de promover a extração de lignina do material. Dependendo da condição reacional e solventes escolhidos pode-se ainda extrair conjuntamente parte da fração polissacarídica (KURABI et al., 2005).

Os primeiros usos de sistemas de extração com solventes orgânicos possuíam como objetivos promover a liquefação da biomassa e a produzir polpas celulósicas (MCDONALD; HOWARD; BENNETT, 1983). Muitos sistemas de solventes e matérias primas foram utilizados tendo obtido diferentes resultados de extração. McDonald e colaboradores (1983) utilizaram em dois sistemas acetona com pequenas porcentagens de água e metanol com pequenas porcentagens de água buscando a liquefação de madeira. Nestes sistemas, utilizaram condições de temperatura variando entre 260 e 360 °C e pressões de até 28 MPa e obtiveram porcentagens de extração de até 74% em massa seca do material inicial. Destes processos, a principal fração removida foi a fração polissacarídica (MCDONALD; HOWARD; BENNETT, 1983).

Outros estudos foram realizados visando a extração de lignina em madeiras. Nestes diversos sistemas de solventes e condições reacionais foram utilizados: (i) etanol-água com temperaturas entre

140 e 200 °C e pressões de até 23 MPa tendo extraído até 93% da lignina (PASQUINI et al., 2005a); (ii) 1,4-dioxano-CO₂ com temperaturas entre 140 e 200 °C e pressão de 17 MPa tendo extraído até 49% da lignina (REIS MACHADO et al., 1994); (iii) ácido acético-água-CO₂ como solventes puros, misturas binárias e ternárias, a 180 °C e 25 MPa tendo deslignificado até 93% da biomassa (KIRAN; BALKAN, 1994); (iv) amônia-água em temperaturas entre 160 e 200 °C e pressões de até 27 MPa tendo uma deslignificação máxima de 70% (BLUDWORTH; KNOPF, 1993); entre outros.

Mais recentemente, Lv e colaboradores (2013) utilizaram um sistema etanol-água-CO₂ buscando remover lignina de resíduos da produção de milho. Neste estudo, os autores obtiveram deslignificações superiores a 60%, com o máximo de deslignificação de 90% a 200 °C e 13 MPa. Estudos utilizando a fração fibrosa do bagaço de cana-de-açúcar separado da fração medula por um sistema de peneiras utilizando fluxo de água também foram realizados (PASQUINI et al., 2005a, 2005b). Nestes, os autores utilizaram a mistura de 1-butanol-água-CO₂ e a mistura etanol-água-CO₂, obtendo deslignificações de cerca de 95% em ambos os sistemas. O melhor resultado para a mistura 1-butanol-água-CO₂ ocorreu na condição de 7 MPa, 190 °C e 60% de 1-butanol, já o melhor resultado para o sistema usando etanol foi obtido a 16 MPa, 190°C e 50% de etanol.

O uso de água sub e supercrítica exclusivamente no tratamento de celulose pura foi realizado por Sasaki e colaboradores (2000). Neste, os autores promoveram a dissolução e hidrólise total e parcial do material celulósico. Similarmente, o tratamento de materiais lignocelulósicos com água sub e supercrítica foi realizado como forma de hidrolisar os componentes presentes na biomassa, podendo levar a total liquefação do material (ZHAO et al., 2014). Ainda neste contexto, Wang e colaboradores (2012) obtiveram açúcares redutores a partir de resíduos da indústria de papel e celulose buscando a produção de etanol de 2ª geração. Aplicando três etapas de reação, Pinkowska e Wolak (2013) também obtiveram açúcares redutores a partir de palha de colza. Neste estudo, com o uso de temperaturas crescentes os autores conseguiram hidrolisar seletivamente as frações de hemiceluloses, celulose e de lignina (PIŃKOWSKA; WOLAK, 2013). Sasaki e colaboradores (2003) trabalharam exclusivamente com celulose pura e promoveram a dissolução e reprecipitação da

celulose através do uso de água em condições sub e supercríticas. Desta maneira, os autores obtiveram um material altamente cristalino de celulose II.

2.4. BIORREFINARIA DE CANA-DE-AÇÚCAR: OBSTÁCULOS E POSSÍVEIS SOLUÇÕES

A análise apresentada nos itens anteriores aponta características, limitações e desafios para a implementação de uma biorrefinaria baseada na produção de etanol 1G e 2G a partir da cana-de-açúcar. Neste sentido, é desejável que ocorra uma sinergia entre os processos 1G e 2G e o da produção de outros compostos à base de cana-de-açúcar para que se estruture a construção desta biorrefinaria. Dentre as limitações e desafios apontados, aqueles que estão diretamente associados ao presente trabalho incluem: a redução no consumo de água e de efluentes associados aos pré-tratamentos; a redução do consumo de energia nas operações de moagem; a redução no consumo de reagentes químicos; e a valorização de todos os componentes presentes na matriz lignocelulósica.

Neste sentido, algumas das medidas que podem ser avaliadas para a viabilização de uma biorrefinaria de cana-de-açúcar são o uso de menores razões líquido/sólido e da utilização de dióxido de carbono líquido nos processos de pré-tratamento. Desta maneira, poder-se-ia reduzir o consumo de água além da geração de licores finais mais concentrados. Em termos dos possíveis produtos desta biorrefinaria, o processamento individualizado das frações casca e miolo permitiria uma maior facilidade da realização dos processos de fracionamento, permitindo por exemplo uma extração das ceras mais eficiente. Em termos energéticos, uma medida seria a utilização de dióxido de carbono como catalisador ácido, que permitiria a redução das temperaturas nas etapas de pré-tratamento. Desta maneira, uma economia no balanço energético pode permitir o direcionamento de maior quantidade de bagaço de cana-de-açúcar para a produção de etanol 2G e de outros produtos.

Em termos econômicos, para uma biorrefinaria, uma ampla gama de produtos obtidos a partir de uma mesma matéria prima permitiria a escolha entre os produtos considerando o mercado dos mesmos. Ainda, a utilização de reações que empreguem solventes produzidos na própria usina ou de

baixo custo, como a água, etanol e dióxido de carbono, tornaria os processos mais sustentáveis e, consequentemente mais atrativos financeiramente.

3. OBJETIVOS

Este trabalho objetiva avaliar e aplicar metodologias e processos alternativos aos atualmente utilizados na indústria de açúcar e etanol. Conceitualmente, uma usina já atua como uma biorrefinaria já que produz diversos produtos e pode escolher entre eles conforme as necessidades do mercado. Contudo, idealmente existem ainda diversos produtos que poderiam ser colocados como vias possíveis numa biorrefinaria de cana-de-açúcar.

Neste sentido este trabalho tem duas principais vias de estudo: (i) estudo de tecnologias e produtos já desenvolvidos para outras fontes de biomassa e a sua aplicação a matérias-primas de cana-de-açúcar; (ii) desenvolvimento de novos processos e produtos à base cana-de-açúcar visando o aproveitamento integral da biomassa.

Os produtos/processos a serem estudados são:

1. Produção de papel a partir das frações casca e miolo da cana-de-açúcar
2. Produção de celulose nanofibrilada a partir de frações da cana-de-açúcar
3. Extração de açúcares C5 em conjunto com o caldo sacarídeo
4. Obtenção de nanocristais de celulose II usando hidrólise ácida
5. Obtenção de nanocristais de celulose I usando processo verde de hidrólise com água subcrítica
6. Obtenção de nanocristais de celulose I usando processo verde de hidrólise com água/dióxido de carbono em condições subcríticas

Dos itens supracitados os primeiros dois se enquadram na categoria de aplicação de processos já desenvolvidos às matérias-primas de cana-de-açúcar, enquanto os demais se enquadram em novos processos visando produtos diferenciados. Neste sentido, objetivos específicos de cada item são buscados.

3.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

(1) A produção de papel a partir de bagaço de cana de açúcar já é aplicável industrialmente, contudo considerando a grande diferença dos tipos de célula presentes na cana-de-açúcar busca-se verificar a possibilidade de aplicar um processo de separação física prévia à extração do caldo e usando as biomassas lignocelulósicas destas frações para obter papeis e verificar suas características.

(2) Similarmente ao item anterior, obter suspensões de celulose nanofibrilada provenientes das frações físicas da cana-de-açúcar. Verificar as características e diferenças entre estes materiais nanofibrilados.

(3) Usando a separação prévia a extração do caldo, verificar a possibilidade do uso do caldo como fonte de água para a remoção da fração hemicelulósica. Contudo, é necessário verificar as condições de estabilidade para que não ocorra o consumo exacerbado da sacarose presente no caldo.

(4) Estudar a possibilidade da reprecipitação da celulose após a completa solubilização usando condições ácidas. Ademais, caracterizar os nanomateriais de celulose II das frações físicas e compará-los a nanocristais de celulose I comerciais.

(5) Verificar o conceito do uso de água em condições de elevada pressão para a realização da hidrólise e obtenção de nanocristais de celulose I como alternativa ao processo atualmente utilizado de hidrólise com ácido sulfúrico. Verificar como as características da matéria-prima alteram a reação de hidrólise com água subcrítica.

(6) Verificar o conceito do uso da mistura água/dióxido de carbono em condições subcríticas para a hidrólise da celulose e obtenção de nanocristais de celulose I como alternativa ao processo de hidrólise com ácido sulfúrico. Estudar o papel do CO₂ na reação de hidrólise de celulose nas condições de temperatura e pressão aplicadas.

4. ESTUDOS DE PRÉ-TRATAMENTO HIDROTÉRMICO

Para a viabilização da utilização dos açúcares C5 como uma etapa de produção de etanol 2G é necessário contemplar uma posterior fermentação conjunta com os açúcares da produção 1G, como já discutido anteriormente. Neste sentido uma primeira abordagem da questão seria a continuação da produção 1G normal e a partir do bagaço obter os açúcares C5 e então unir as duas correntes para a fermentação.

Uma segunda abordagem seria realizar o pré-tratamento hidrotérmico sem a separação do caldo 1G. O caldo de cana possui uma concentração de açúcares inferior à sua saturação, ou seja, tecnicamente ainda pode solubilizar mais açúcares. Neste contexto, a utilização da água presente no caldo em uma etapa de pré-tratamento hidrotérmico possibilitaria a economia com reagentes, além do aumento da concentração de açúcares fermentáveis. Contudo, para que isto fosse viável, o processo de hidrólise não poderia degradar em quantidades expressivas os açúcares da produção 1G.

4.1. COLETA E PROCESSAMENTO DA CANA: SEPARAÇÃO DA FRAÇÃO CASCA E MIOLO

O colmo da cana-de-açúcar possui duas regiões físicas com grandes diferenças na quantidade de células responsáveis ou pelo suporte ou pelo armazenamento de caldo. Neste sentido, o processamento dessas frações não deveria ser igual. Desta maneira, a primeira etapa realizada consiste na separação destas frações.

Os colmos de canas-de-açúcar foram coletados nas plantações da Usina Iacanga de Açúcar e Etanol, na cidade de Iacanga, interior do estado de São Paulo, provenientes da safra de 2013. Após a coleta e transporte para São Carlos as folhas e ponteiros das plantas foram removidas.

Os colmos foram, então, cortados em discos de aproximadamente 1 cm de espessura, utilizando uma serra tico-tico de bancada. Este procedimento foi realizado para que as frações de casca e miolo pudessem ser separadas sem a realização de um processo que triturasse o miolo. A remoção

da casca foi realizada utilizando-se punções cilíndricas de aço inox com diâmetros variados, de modo a produzirem anéis externos com cerca de 1 mm de espessura e os respectivos miolos, chamados de discos internos. A determinação da espessura ideal dos anéis externos foi estabelecida em trabalho recentemente concluído em nosso laboratório (DUARTE, 2013). Neste trabalho, Duarte (2013) verificou qual seria a eliminação da casca mais espessa com a máxima preservação de sacarose na fração miolo. Desta maneira, com a remoção de uma casca de 1 mm o volume de caldo extraído corresponde a cerca de 95% do caldo total. Contudo, o caldo extraído da fração miolo possui uma contaminação muito menor, como observado na figura 10.

Figura 10. Imagem dos caldos de cana-de-açúcar extraídos. a. Unicamente da fração miolo. b. Sem a separação das frações. Adaptado de DUARTE, 2013.

Os materiais obtidos foram armazenados a -15°C até a realização dos ensaios de pré-tratamento. A fração casca foi armazenada para uma posterior extração com n-hexano para remoção das ceras presentes na epiderme dos colmos e a utilização nos experimentos de deslignificação.

4.2. ESTUDO DA ESTABILIDADE DA SACAROSE FRENTE A HIDRÓLISE

Tendo em vista o estudo do pré-tratamento hidrotérmico da fração miolo sem a prévia extração da sacarose, que proporcionaria o enriquecimento do caldo com açúcares C5 e a economia na utilização de água no processo de maneira conjunta, um estudo da resistência da sacarose para a

reação de hidrólise foi realizado, em três temperaturas, 110, 120 e 130°C, em tempos variando de 0 a 120 minutos com amostras obtidas de 10 em 10 minutos.

Para isso, uma solução estoque com concentração de 200 g.L⁻¹ de sacarose foi preparada (esta concentração se assemelha a concentração presente em caldos de cana-de-açúcar). Aliquotas desta solução foram colocadas em reatores tubulares de aço inox 316L com tampa de rosca com volume de 16,5 cm³ (8,28 x 1,59 x 0,25 cm de profundidade, diâmetro interno e largura de parede, respectivamente), equipados com *o-ring* de PTFE (politetrafluoretileno), e aquecidos em banho térmico de glicerina. Os reatores foram colocados no banho quando o mesmo já estava na temperatura de trabalho desejada e o tempo de reação foi contado a partir da inserção do reator no banho. Estimou-se que a rampa de aquecimento para a solução contida no reator é inferior a 1 minuto. Na figura 11 pode-se observar o reator utilizado neste estudo.

Figura 11. Reator utilizado no estudo da resistência da sacarose para a hidrólise.

Após o tempo reacional, os reatores foram removidos do banho de glicerina e resfriados em um banho de gelo, visando cessar a reação rapidamente. A concentração de açúcar presente nas

soluções foi avaliada primeiramente em um refratômetro Abbe de bancada (Quimis, modelo Q767B) e um polarímetro de disco (Quimis, modelo Q760-2), utilizando curvas analíticas construídas utilizando soluções de sacarose padrão com concentrações diferentes.

Para uma avaliação mais criteriosa das concentrações de açúcar e de produtos de degradação de açúcares das soluções utilizou-se cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) em um cromatógrafo Shimadzu modelo CR 7A. Primeiramente, realizou-se injeções em uma coluna Asahipak NH2P-50 com fase móvel acetonitrila:água 3:1 (v:v), fluxo de 1 mL.min⁻¹, detector de índice de refração (Shimadzu, modelo R10-6A) e temperatura da coluna de 30 °C, visando a quantificação de frutose, glicose e sacarose. Em um segundo momento realizou-se injeções em uma coluna de fase reversa C18 (Hewlett–Packard, modelo RP 18) com fase móvel acetonitrila:água 1:8 (v:v) contendo 1% de ácido acético, fluxo 0.8 mL.min⁻¹, detector de radiação ultravioleta no comprimento de onda de 274 nm (Shimadzu, modelo SPD-10A), e temperatura da coluna de 30 °C, visando a quantificação de furfural e 5-hidroximetil-2-furfuraldeído (HMF). Estes compostos são provenientes da degradação química dos açúcares C5 para furfural e C6 para HMF, sendo que em ambos os casos uma molécula do produto provém de uma unidade de açúcar (FENGEL; WEGENER, 1984). Realizou-se uma diluição das soluções de 200 vezes, para que os valores obtidos estivessem dentro das curvas de calibração feitas.

Neste primeiro estudo a preservação dos açúcares é a principal resposta a ser avaliada. Assim, com os resultados de concentração obtidos a partir de CLAE, obteve-se a porcentagem de açúcares preservados, utilizando-se a equação 1.

$$Açúcares\ preservados = \left(\frac{\left(\frac{[frutose]}{MM_{frutose}} + \frac{[glicose]}{MM_{glicose}} + \frac{2 \times [sacarose]}{MM_{sacarose}} \right)_{final}}{\left(\frac{[frutose]}{MM_{frutose}} + \frac{[glicose]}{MM_{glicose}} + \frac{2 \times [sacarose]}{MM_{sacarose}} \right)_{inicial}} \right) \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

Onde $[frutose]$, $[glicose]$ e $[sacarose]$ correspondem aos resultados de concentração obtidos a partir de CLAE em g.L⁻¹, $MM_{frutose}$, $MM_{glicose}$ e $MM_{sacarose}$ correspondem às massas

molares de cada açúcar, sendo que os índices “*final*” e “*inicial*” correspondem, respectivamente às soluções após e antes do tratamento térmico.

4.2.1. Resultados de estabilidade da sacarose frente a hidrólise em meio neutro

Os valores obtidos por refratômetro e polarímetro de disco não se mostraram efetivos para a avaliação da concentração de açúcar presente nas amostras. Comparando-se a amostra inicial e a amostra hidrolisada na condição mais drástica de 130 °C e 120 minutos de reação não foram observadas alterações significativas nestes valores. Logo estas medidas não conseguiram diferenciar a sacarose, frutose/glicose e os produtos de degradação. Desta maneira, viu-se necessário utilizar uma técnica capaz de separar e quantificar os diferentes compostos presentes nas soluções, tendo sido escolhida a técnica CLAE utilizando-se duas colunas diferentes para a obtenção das concentrações de açúcares e de produtos de degradação.

As figuras 12 e 13 mostram as curvas analíticas para os açúcares e para os produtos de degradação observados utilizando-se CLAE, respectivamente.

Figura 12. Curvas analíticas de CLAE para os açúcares. a. frutose. b. glicose. c. sacarose.

Figura 13. Curva analítica de CLAE para o produto de degradação HMF.

Utilizando as equações de reta obtidas pelas curvas analíticas e as áreas dos cromatogramas dos produtos sob análise obtém-se os valores de concentração. Assim, na tabela 1 as concentrações molares dos açúcares e dos produtos de degradação obtidos. Não foram realizadas injeções de todas as amostras de tempo, visto que se observou que em alguns casos não havia uma diferenciação significativa entre dois pontos de tempos diferentes, assim, para otimização do uso do cromatógrafo, o espaçamento de tempo entre as amostras injetadas foi ampliado.

Tabela 1. Condições reacionais de hidrólise de sacarose e concentrações de açúcares e produtos de degradação.

Temp. (°C)	Tempo (min)	[frutose] (mol.L ⁻¹)	[glicose] (mol.L ⁻¹)	[sacarose] (mol.L ⁻¹)	[HMF] (mol.L ⁻¹)	Açúcares residuais ^(a) (%)
*	*	0,000±0,000	0,000±0,000	0,581±0,033	0,000±0,000	----
110	120	0,034±0,004	0,000±0,000	0,527±0,015	0,000±0,000	94,10 ± 3,12
120	60	0,055±0,006	0,042±0,007	0,573±0,054	0,000±0,000	97,75 ± 2,06
120	90	0,093±0,018	0,087±0,017	0,469±0,030	0,000±0,000	96,17 ± 6,96
120	120	0,038±0,044	0,000±0,000	0,484±0,010	0,000±0,000	83,38 ± 1,70
130	60	0,147±0,51	0,138±0,050	0,400±0,043	0,000±0,000	93,36 ± 1,83
130	90	0,494±0,005	0,495±0,013	0,029±0,015	0,001±0,000	90,11 ± 2,25
130	120	0,538±0,007	0,542±0,005	0,000±0,000	0,002±0,000	92,96 ± 0,73

* Solução estoque sem hidrólise. ^(a) Erro correspondente a um desvio padrão das réplicas. Massas Molares: frutose e glicose 180,16 g.mol⁻¹; sacarose 342,24 g.mol⁻¹; HMF 126,11 g.mol⁻¹.

Para o cálculo de açúcares preservados é importante lembrar que a sacarose é um dímero, assim deve-se multiplicar esta concentração por 2, como indicado na equação 1, descrita anteriormente. Dentro da faixa de tempo estudada, a hidrólise realizada a temperatura de 110°C

praticamente não promoveu a degradação dos açúcares, tendo cerca de 95% do total dos açúcares preservados.

Para as amostras hidrolisadas a temperatura de 120 °C, pôde-se observar o aparecimento de uma leve coloração amarelada e também um leve aroma de açúcar caramelizado a partir de 110 minutos de reação. Estes fatores são um indicativo de que provavelmente houve a degradação da sacarose. Na tabela 1, pode-se verificar que até 90 minutos de hidrólise cerca de 95% dos sacarídeos foram preservados. Analisando os valores de concentração individuais para esta condição, pode-se observar que, apesar da concentração de sacarose ter diminuído, a hidrólise não gerou produtos de degradação e sim açúcares monoméricos.

Contudo, a reação durando 120 minutos já se observa uma recuperação de açúcares consideravelmente menor, cerca de 85% de preservação. Desta maneira, pode-se confirmar a hipótese de que a alteração da coloração e do aroma nas amostras hidrolisadas com tempos acima de 110 °C correspondem à degradação dos açúcares. Para esta temperatura, também pode-se observar que os produtos de degradação formados são diferentes de HMF, visto que a cromatografia não detectou a presença deste aldeído. Nos tempos de 90 e 120 minutos, observou-se o sinal correspondente ao HMF, contudo a área deste não foi suficiente para gerar uma concentração mensurável.

Por fim, na temperatura de 130 °C observou-se conversões da sacarose mais elevadas, mesmo com tempo de 60 minutos. Nesta condição, observou-se uma redução de cerca de 30% na concentração da sacarose, contudo houve ainda a preservação de pouco menos de 95% de sacarídeos. Porém, com o aumento do tempo reacional, observou-se um aumento na conversão da sacarose, chegando a uma conversão de 95% na condição de 90 minutos e a conversão completa em 120 minutos. Apesar disto, em ambos os casos foi possível preservar cerca de 90% dos açúcares iniciais. Nas condições reacionais de 90 e 120 minutos foi possível observar a presença de $1,0 \pm 0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$ e de $2,5 \pm 0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$ de HMF, respectivamente. Novamente é possível observar que a degradação dos açúcares gerou outros produtos além do HMF.

Tendo em vista que se deseja preservar ao máximo os sacarídeos, seja na forma de sacarose ou de monossacarídeos, verifica-se que 120°C é a temperatura ideal para a realização da hidrólise. A 130 °C, mesmo em tempos intermediários, ocorre uma maior degradação da sacarose, já a 110 °C o meio reacional fornecerá uma condição reacional muito branda para a hidrólise das hemiceluloses, apesar da elevada conservação da sacarose. Ademais, deve-se buscar reações que geram o mínimo de HMF e furfural pois estes têm como característica serem inibidores do crescimento dos microrganismos utilizados em etapas de hidrólise enzimática e fermentação (PALMQVIST; HAHN-HÄGERDAL, 2000; HANLY; HENSON, 2014).

4.3. ESTUDO DO PRÉ-TRATAMENTO HIDROTÉRMICO DA FRAÇÃO MIOLO

No contexto da produção de etanol, os monossacarídeos obtidos da hidrólise da celulose poderiam ser incorporados diretamente na etapa de fermentação. Assim, considera-se que esta etapa seria o “tratamento” final do material. Neste contexto utiliza-se o nome “pré-tratamento” para as etapas anteriores de separação das hemiceluloses e de lignina. Este pré-tratamento hidrotérmico poderia, ao mesmo tempo, aumentar a concentração de açúcares para fermentação e preparar o material para as etapas posteriores da produção de etanol 2G.

Considerando as condições reacionais de hidrólise que garantem a baixa degradação dos açúcares 1G, um planejamento experimental do tipo 2² foi construído para o estudo do pré-tratamento hidrotérmico da fração miolo. Os fatores e níveis escolhidos para o planejamento 2² foram: tempo com 60 e 120 minutos; e razão líquido/sólido com 3,5 e 9,5 mL.g⁻¹ (estes valores incluem a sacarose presente no caldo). Nas reações deste planejamento experimental foram utilizados os discos de miolo obtidos anteriormente. Para melhorar as operações de manuseio e prensagem, os discos foram picados no sentido das fibras até que tivessem dimensões menores do que 5 mm x 5 mm.

Determinou-se a umidade média presente em 13 miolos por gravimetria. Cada disco picado foi colocado em estufa a 105 °C por um período de 12 h e resfriado em um dessecador por um período

de 1 h, para que então fosse pesado. A média de umidade foi utilizada para o cálculo da massa seca inicial em cada reação de hidrólise de miolo. É importante lembrar que os miolos utilizados nas reações de tratamento hidrotérmico não foram secos e nem prensados para a remoção do caldo, assim a massa seca utilizada contém os açúcares do caldo. O valor do nível inferior da razão líquido/sólido, $3,5 \text{ mL.g}^{-1}$, corresponde à razão presente no miolo sem adição ou remoção de água.

As reações foram realizadas em reatores de aço inoxidável 304 de 195mL de capacidade, como mostrado na figura 14. Os reatores foram equipados com *o-ring* de politetrafluoretileno, e aquecidos em banho térmico de glicerina. O tempo de reação foi contado a partir da inserção do reator no banho já na temperatura de trabalho desejada. O tempo de aquecimento destes reatores para a temperatura utilizada foi estimado como sendo inferior a 5 minutos. O resfriamento após o tempo de reação foi realizado em banho de gelo, tendo uma rampa de resfriamento também inferior a 5 minutos.

Figura 14. Reator utilizado no estudo de hidrotérmico.

Após o resfriamento, os reatores foram abertos e o material foi prensado para promover a separação do caldo contendo açúcares e possíveis produtos de degradação. Esta etapa de separação

foi realizada em uma prensa hidráulica equipada com um sistema extrator de líquidos (DUARTE, 2013; OLIVEIRA, 2014). A figura 15 mostra o sistema extrator de líquidos utilizado. Nesta figura, é mostrado à esquerda a base com o disco no qual o material é colocado dentro do copo de compressão. No centro, é mostrado o copo de compressão. Finalmente a direita, é mostrado o pistão de compressão.

Figura 15. Sistema extrator de líquidos por compressão.

Os materiais sólidos prensados foram extraídos com água em sistema de soxhlet, para remoção de açúcares residuais e outros compostos solúveis. Finalmente, os miolos pré-hidrolisados extraídos foram secos a temperatura ambiente até estarem com uma umidade inferior a 10 %.

Foram utilizados como resposta do planejamento experimental os rendimentos de reação e as quantidades de lignina presentes nos miolos pré-tratados. As quantidades de lignina presentes nos materiais sólidos foram caracterizadas através do método Klason modificado (NOVO, 2012). Este método consiste em uma reação da biomassa lignocelulósica com ácido sulfúrico em dois estágios, promovendo a hidrólise dos polissacarídeos e obtendo um sólido insolúvel que corresponde a lignina (MARABEZI, 2009; NOVO, 2012) .

O primeiro estágio é realizado em uma concentração elevada de ácido, 72 % em massa. Nesta etapa, ocorre a solubilização do material concomitante com a condensação da lignina e em alguma extensão a hidrólise dos compostos. Em um tubo de vidro resistente a temperatura e baixas pressões,

adiciona-se 0,8 g (massa seca) de material moído a uma granulometria inferior a 40 mesh e 12 mL de ácido sulfúrico 72 %. Esta mistura é mantida a 25 °C sob agitação constante por um período de 2 horas.

No segundo estágio, com a solução diluída a cerca de 3%, ocorre a hidrólise dos compostos promovendo a formação de oligossacarídeos e monossacarídeos e precipitando a lignina condensada. Neste estágio, ainda podem ocorrer reações secundárias da fração sacarídea, promovendo a formação produtos de degradação minoritários. Esta segunda etapa é realizada em uma autoclave em uma temperatura de cerca de 120 °C por um período de 1 hora. O tempo só é contabilizado após a autoclave atingir a temperatura desejada.

Após o resfriamento dos tubos reacionais, a fase sólida foi separada da fase líquida por filtração em funil de placa sinterizada de porosidade 10 a 15 µm, previamente calcinado e tarado. A fase sólida foi seca a 105 °C por um período de no mínimo 4 horas no próprio funil e, após esta etapa pesado. A fase líquida foi armazenada para a determinação de lignina solúvel em ácido. Por fim, para determinar a quantidade de cinzas as amostras foram calcinadas por um período de 4 horas a 525°C, com rampa de aquecimento de 2,2 °C.min⁻¹. Comparando a massa inicial e após o processo Klason, descontando a quantidade de cinzas, é possível determinar a porcentagem de lignina insolúvel presente no material, conforme a equação 2. Nesta equação m_{final}^{seca} corresponde a massa de lignina presente no material, m_{cinzas} a massa de cinzas presente na amostra de lignina e $m_{inicial}^{seca}$ corresponde a massa de amostra de biomassa.

$$Lignina_{insolúvel}(\%) = \left[\frac{(m_{final}^{seca} - m_{cinzas})}{m_{inicial}^{seca}} \right] \times 100 \quad \text{Equação 2}$$

No processo Klason, uma pequena quantidade de fragmentos de lignina permanece solúvel e necessita ser quantificada. A lignina solúvel em ácido foi determinada através da obtenção dos espectros de absorção na região do ultravioleta das soluções previamente armazenadas resultantes do método Klason modificado. Para isto, utiliza-se o valor de absorção em 2 comprimentos de onda:

215 nm e na absorção próxima a 280 nm. Nestes comprimentos de onda ocorre a absorção pela lignina e também pelos produtos de degradação (HMF e furfural). Assim, sabendo-se as absortividades específicas dos compostos em cada comprimento de onda é possível calcular a concentração de um dos componentes em uma solução. A equação 3 foi utilizada para o cálculo da lignina solúvel, sendo que na mesma estão embutidos os valores de absortividades específicas dos produtos de degradação e da lignina.

$$Lignina_{solúvel}(\%) = \left[\frac{(4,53 \times A_{215} - A_{280}) \times V_f \times F_D}{3 \times m_{inicial}^{seca}} \right] \times 100 \quad \text{Equação 3}$$

Onde A_{215} corresponde à absorbância em 215 nm, A_{280} corresponde à absorbância no pico entorno de 280 nm, V_f o volume aferido da solução ácida da reação Klason modificada em litros (L), F_D a diluição da solução na qual foi registrado o espectro e m_{final}^{seca} a massa seca inicial de biomassa na reação Klason.

4.3.1. Resultados do pré-tratamento hidrotérmico de miolo

A quantidade de compostos solúveis em água presentes no miolo (antes do tratamento hidrotérmico) foi determinada pelo mesmo procedimento de prensagem e extração com água que as amostras hidrolisadas. Observou-se que 69,7 % da massa seca do miolo sem a extração do caldo correspondem à sacarose e outros compostos solúveis em água presentes no caldo, e somente 30,3 % correspondem a biomassa lignocelulósica. Na tabela 2 pode-se observar as condições reacionais do planejamento experimental na temperatura de 120 °C. Na tabela 2 também pode-se observar os valores de rendimento absolutos (Y) e das porcentagens de lignina presentes nos materiais sólidos. O rendimento absoluto corresponde a razão entre a massa final extraída e seca em relação a massa inicial seca.

Tabela 2. Planejamento experimental 2^2 , rendimentos e porcentagens de lignina.

Tempo (min)		L/S (mL.g ⁻¹)		Y (m:m)	%Lig _{ins} (m:m)	%Lig _{sol} (m:m)	%Lig _{Tot} (m:m)
*		*		30,33 ^(a)	18,47 ± 0,74	2,05 ± 0,58	20,53 ± 1,32
60	(-1)	3,5	(-1)	28,46 ± 0,47	17,84 ± 0,18	1,34 ± 0,19	19,18 ± 0,26
60	(-1)	9,5	(+1)	29,57 ± 1,07	17,70 ± 0,56	1,32 ± 0,10	19,02 ± 0,47
120	(+1)	3,5	(-1)	29,39 ± 1,32	16,42 ± 0,45	1,22 ± 0,28	17,64 ± 0,17
120	(+1)	9,5	(+1)	28,70 ± 0,71	18,03 ± 0,14	1,50 ± 0,29	19,53 ± 0,38
90	(0)	6,5	(0)	29,27 ± 0,96	18,24 ± 0,14	1,18 ± 0,21	19,42 ± 0,34
90	(0)	6,5	(0)	29,24 ± 0,42	18,18 ± 0,52	1,51 ± 0,14	19,69 ± 0,61

* Matéria prima. ^(a) Experimento sem duplicata

Para poder interpretar os resultados, é necessário compreender o significado das mudanças. Neste sentido, resultados de rendimento maiores indicam que a reação foi menos efetiva. Isto ocorre, pois, nos casos de reações de pré-tratamento ou fracionamento, busca-se remover frações. Assim, o menor rendimento indica uma maior remoção de componentes da matéria prima e este valor foi alcançado na reação com razão líquido/sólido menor. Esta informação está condizente ao observado por Vallejos e colaboradores (2012) em estudos realizados com bagaço de cana-de-açúcar em intervalos de temperatura de 143,3 a 176,7°C. No processo de hidrólise de uma matriz lignocelulósica, realizada sem adição de catalisadores, a reação ocorre inicialmente mais lenta, pois a água é a única responsável pelo ataque nucleofílico às ligações glicosídicas. Contudo com o prosseguimento da reação grupos acetila presentes nas hemiceluloses são hidrolisados a ácido acético e estes, por sua vez atuam como catalisadores da hidrólise (CARVALHEIRO; DUARTE; GÍRIO, 2008). Assim, nas condições reacionais de menor razão líquido/sólido o ácido acético formado se apresenta mais concentrado e, portanto, terá um efeito catalítico maior sobre a reação (VALLEJOS et al., 2012).

Utilizando o valor de rendimento de extração de sacarose e outros compostos solúveis, é possível calcular um rendimento de reação com base na massa de biomassa lignocelulósica (Y_{ligno}). Assim, utilizando este novo valor também é possível calcular a porcentagem de deslignificação dos materiais ($\%_{\text{deslig}}$) e a porcentagem de remoção de polissacarídeos ($\%_{\text{poli}}$). Estas três respostas podem ser observadas na tabela 3. A resposta $\%_{\text{deslig}}$ é obtida comparando-se as massas de lignina inicial e

final. Para o cálculo da resposta %_{poli} é necessário considerar-se que toda a massa removida corresponderia a ou lignina ou polissacarídeos. Assim, utilizando-se a perda de massa total e a perda de lignina é possível calcular a perda da fração polissacarídica.

Tabela 3. Respostas para o planejamento experimental 2².

Tempo (min)		L/S (mL.g ⁻¹)		Y _{ligno} (m:m)	% _{deslig}	% _{poli}
60	(-1)	3,5	(-1)	93,83 ± 1,54	12,34 ± 1,19	3,64 ± 0,24
60	(-1)	9,5	(+1)	97,50 ± 3,53	9,67 ± 2,21	0,51 ± 0,45
120	(+1)	3,5	(-1)	96,91 ± 4,36	16,74 ± 0,80	-0,35 ± 0,16
120	(+1)	9,5	(+1)	94,63 ± 2,34	9,97 ± 1,75	3,32 ± 0,36
90	(0)	6,5	(0)	96,51 ± 3,18	8,69 ± 1,62	1,71 ± 0,33
90	(0)	6,5	(0)	96,4 ± 1,39	7,53 ± 2,88	2,06 ± 0,59

É possível observar também que as condições reacionais utilizadas neste planejamento experimental não promoveram uma ampla remoção de massa, como observado nos valores de rendimento em base de biomassa lignocelulósica. A baixa variação dos resultados de rendimento com perdas de massa de no máximo 6,5% sugerem que as condições reacionais utilizadas são brandas para a remoção de hemiceluloses. Isto pode ser confirmado quando se observa os resultados de remoção de polissacarídeos.

Verifica-se também que as remoções de lignina e de polioses não foram muito elevadas, como observado pelos valores da tabela 3. Apesar do intuito deste processo ser de remover polioses, observa-se que a deslignificação foi mais efetiva do que a remoção de polissacarídeos.

Utilizando os dados das tabelas 2 e 3 foi possível construir modelos para descrever o comportamento das respostas no espaço das condições reacionais. Os modelos gerados para planejamentos experimentais do tipo 2² são descritos por uma equação polinomial de primeiro grau com uma interação entre os fatores, conforme indicado na equação 4. Nesta equação, *R* corresponde a resposta analisada, *t* o fator tempo, *SL* o fator razão sólido/líquido e *a_n* os coeficientes de regressão específicos para cada modelo. Na parte superior da tabela 4 é possível ver o ajuste dos modelos aos dados e os valores de *p* obtidos da análise de variância destes modelos.

$$R = a_0 + a_1t + a_2SL + a_3t \times SL \quad \text{Equação 4}$$

Tabela 4. Valores de p e R^2 para os modelos gerados para o planejamento experimental 2² com e sem a exclusão de fatores.

Variável	Valores de p e R^2 sem exclusão				
	Y	Y _{ligno}	%Lig _{Tot}	%deslig	%poli
t	0,9556	0,9556	0,4856	0,5428	0,2561
SL	0,7204	0,7204	0,2654	0,2521	0,5723
$t \times SL$	0,1759	0,1757	0,2001	0,5925	0,0016
R^2	0,4158	0,4162	0,5355	0,3910	0,9380

Variável	Valores de p e R^2 com exclusão				
	Y	Y _{ligno}	%Lig _{Tot}	%deslig	%poli
t	---	---	---	0,5075	0,2162
SL	0,6856	0,6855	0,2348	0,2105	---
$t \times SL$	0,1259	0,1257	0,1706	---	0,0004
R^2	0,4153	0,4157	0,4671	0,3396	0,9322

Os valores de R^2 indicam o ajuste dos dados ao modelo, assim um modelo que possuir o valor de R^2 mais próximo de 1 indicará maior ajuste. Assim, observando os valores de R^2 dos modelos verifica-se que os modelos gerados possuem baixo ajuste dos dados, com exceção do modelo gerado para remoção de polissacarídeos. Neste sentido, um tratamento do modelo similar ao aplicado por Novo e colaboradores (2011, 2016) pode ser aplicado. É possível analisar a variância dos fatores e interação nos modelos e desta maneira excluir o fator que seja menos significativo e novamente verificar os modelos. A significância de um fator para o modelo pode ser avaliada pelo valor de p : se este valor for superior a 0,05, este fator é pouco significativo para o modelo, com um grau de certeza de 95%. Geralmente neste tipo de tratamento ocorre um aumento da significância dos fatores não excluídos associada a uma pequena diminuição no ajuste dos dados. Os ajustes e os valores de p dos modelos com a exclusão de um fator ou interação são mostrados na parte inferior da tabela 4.

Analisando os novos modelos gerados, pode-se verificar que este tipo de tratamento pouco influenciou na significância dos fatores. Desta maneira, observa-se que a interação entre tempo e razão

sólido/líquido possuem a maior significância para os modelos, com exceção ao modelo de deslignificação. Contudo, somente para o modelo de remoção de polissacarídeos mostrou uma significância dentro da certeza de 95%. Nos demais modelos, observa-se que o fator com menor valor de p ($t \times SL$, ou SL) mesmo após a exclusão só são significantes usando uma certeza de 80 a 85%. A pequena variação entre os resultados pode ser uma explicação para o baixo ajuste dos modelos. Outra possível explicação pode ser o modelo polinomial aplicado a este tipo de planejamento experimental, o qual só utiliza termos de primeiro grau. Desta forma, só é possível utilizar o modelo como indicador de tendências do sistema.

Na figura 16 pode-se observar os gráficos de Pareto para os modelos gerados. Os gráficos de Pareto mostram de uma maneira visual a significância dos diversos fatores e interação para o modelo. Nestes gráficos, é mostrado uma linha vertical para um grau de certeza de 95%, assim quando a barra de um fator ultrapassa essa linha este fator é significativo para o modelo. Novamente observa-se que somente o modelo para porcentagem de remoção de polioses possui um fator que ultrapassa a certeza de 95%. Este resultado corrobora as observações obtidas pela análise de variância dos modelos gerados.

Figura 16. Gráficos de Pareto para os modelos do planejamento experimental 2². a. rendimento; b. rendimento em base biomassa lignocelulósica; c. porcentagem de lignina total; d. porcentagem de deslignificação; e. porcentagem de remoção de polissacarídeos.

Na figura 17 pode-se observar as superfícies de potencial para as respostas rendimento; rendimento em base de biomassa lignocelulósica; lignina total; porcentagem de deslignificação; e porcentagem de remoção de polissacarídeos. Ademais, na figura 17 é mostrada a equação que descreve o modelo de remoção de polissacarídeos, visto que este é o único modelo que consegue ajustar bem os dados.

Figura 17. Superfícies de potencial para os modelos do planejamento experimental 2^2 . a. rendimento; b. rendimento em base biomassa lignocelulósica; c. porcentagem de lignina total; d. porcentagem de designificação; e. porcentagem de remoção de polissacarídeos.

Para as superfícies de potencial dos rendimentos (Y e Y_{ligno}) verifica-se que possuem a mesma tendência: resultados menores em tempos e razões líquido/sólido baixas ou em tempos e razões líquido/sólido elevados. Assim, hidrólises em condições reacionais ao redor da diagonal entre os pontos (-1,-1) e (1,1) do planejamento experimental gerariam resultados de rendimentos menores. O modelo para remoção de lignina segue uma tendência oposta, na qual reações na mesma diagonal gera resultados elevados. Apesar de parecerem contrários, estes resultados são interligados. Quando uma reação produz baixos rendimentos indica-se que a alta remoção de material, que por sua vez correspondem a maiores remoções de polissacarídeos.

Similarmente ao caso anterior, a superfície de resposta de lignina total indica que os resultados mais altos ocorrem em tempos e razões líquido/sólido baixas ou em tempos e razões líquido/sólido elevados. Contudo, para esta resposta o ponto em baixo tempo e alto razão líquido/sólido ainda apresenta resultados de lignina total elevados e consequentemente somente em altos tempos e baixas razões líquido/sólido obtêm-se resultados baixos para a lignina total. Para a resposta deslignificação, verifica-se uma superfície com tendências opostas as da lignina total, tendendo a remover as maiores quantidades de lignina na condição de maior tempo e menor razão líquido/sólido. A escolha da condição ótima nos casos destas duas respostas depende de dois fatores: (i) a necessidade de obter um caldo sem lignina solúvel (ou não); e (ii) a necessidade do aumento dos teores de celulose na biomassa (pela remoção de outros componentes).

Finalmente, para a superfície de remoção de polioses observa-se que os valores maiores ocorrem em duas extremidades do modelo: (i) tempo e razão líquido/sólido baixos (-1,-1); (ii) tempo e razão líquido/sólido elevados (1,1). Contudo ainda nestas condições verifica-se que as remoções de polioses representam uma perda menor que 5% da massa lignocelulósica do miolo de cana-de-açúcar.

Um dos problemas associados a tratamentos utilizando biomassa vegetal é a grande heterogeneidade do material. Desta maneira, em muitos casos a reprodutibilidade dos resultados acaba sendo baixa. Especialmente no caso deste estudo, a grandeza das variações dificulta a interpretação dos resultados. Desta maneira, muitos dos modelos gerados não foram representativos

e tiveram baixo ajuste. Contudo, observa-se que a interação entre os dois fatores individuais possui maior significância na maioria das respostas. Assim, tendo em vista a viabilização da aplicação desta abordagem em um contexto de uma biorrefinaria, pode-se verificar que a tendência de respostas positivas em condições intermediárias de tempo associada a condições de menor razão líquido/sólido.

Entretanto, verifica-se ainda que as condições estudadas são brandas para a remoção e enriquecimento do caldo de cana-de-açúcar com açúcares da fração C5. Desta maneira, uma das formas de tornar o sistema mais reativo, sem modificar muito as condições de tempo e temperatura seria a utilização de um catalisador ácido. Uma possibilidade seria, por exemplo, a adição de CO₂ dissolvido ao licor de cozimento.

Considerando-se estes resultados e visando aumentar a eficiência da reação, mantendo-se baixas temperaturas, decidiu-se pela realização do estudo de estabilidade da sacarose empregando-se um catalisador ácido.

4.4. ESTUDO DE ESTABILIDADE DA SACAROSE FRENTE A HIDRÓLISE EM MEIO ÁCIDO

Uma possibilidade para aumentar a eficiência do processo de despolimerização das hemiceluloses, sem alterar as condições estudadas acima (relação líquido/sólido, tempo e temperatura da reação) é a utilização de um catalisador ácido. Neste sentido, o uso de dióxido de carbono seria ideal, tanto pela possibilidade de reaproveitamento do CO₂ produzido nos processos fermentativos quanto pela facilidade de remoção do meio reacional após a hidrólise. Contudo, novamente é necessário avaliar a estabilidade da sacarose em um meio reacional com estas características. Assim, realizou-se um estudo da estabilidade térmica da sacarose em meios com acidez similar a proporcionada em um sistema aquoso saturado com CO₂ (TOEWS et al., 1995).

Para isto, soluções de sacarose com concentração de 200 g.L⁻¹ foram hidrolisadas com HCl em reatores tubulares de aço inox 316L (figura 11). O aquecimento dos reatores foi feito utilizando um banho de glicerina na temperatura desejada. As reações foram feitas em três temperaturas, 110, 120

e 130 °C e em tempos variando de 0 a 120 minutos. Utilizou-se uma solução 0,1 mol.L⁻¹ de ácido clorídrico para acidificar o meio reacional até um pH de aproximadamente 3,0 (TOEWS et al., 1995). Desta forma, para cada reação 100 µL da solução de HCl foram adicionados a 12 mL da solução estoque de sacarose. Após os tempos reacionais os reatores foram colocados em um banho de gelo e resfriados a temperatura ambiente.

As soluções foram caracterizadas quanto à concentração de açúcares e de produtos de degradação de açúcares utilizando-se cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) em um cromatógrafo Shimadzu modelo CR 7A. Estas análises foram realizadas seguindo o mesmo procedimento anteriormente descrito para a avaliação da estabilidade térmica da sacarose em condições neutras.

4.4.1. Resultados de estabilidade da sacarose frente a hidrólise ácido catalisada

A concentração da solução de HCl foi determinada por titulação utilizando um padrão secundário de NaOH, obtendo-se o valor de 0,093 mol.L⁻¹. Utilizou-se as mesmas curvas de calibração mostradas nas figuras 12 e 13 para a quantificação por CLAE dos açúcares e produtos de degradação. Na tabela 5 pode-se verificar as condições reacionais e os resultados de concentração dos produtos da reação.

Tabela 5. Condições reacionais de hidrólise ácido catalisada de sacarose e concentrações de açúcares e produtos de degradação.

Temp. (°C)	Tempo (min)	[frutose] (mol.L ⁻¹)	[glicose] (mol.L ⁻¹)	[sacarose] (mol.L ⁻¹)	[HMF] (mol.L ⁻¹)	Açúcares residuais ^(a) (%)
*	*	0,000±0,000	0,000±0,000	0,566±0,035	0,000±0,000	*
110	20	0,242±0,005	0,216±0,011	0,277±0,009	0,000±0,000	97,40 ± 13,77
110	40	0,375±0,020	0,364±0,029	0,168±0,032	0,000±0,000	94,92 ± 2,03
110	60	0,494±0,007	0,475±0,010	0,000±0,000	0,000±0,000	89,12 ± 1,81
110	120	0,546±0,023	0,541±0,022	0,000±0,000	0,000±0,000	93,03 ± 0,45
120	20	0,318±0,029	0,305±0,026	0,200±0,022	0,000±0,000	91,35 ± 1,47
120	40	0,496±0,002	0,507±0,004	0,017±0,020	0,000±0,000	94,99 ± 7,37
120	60	0,521±0,018	0,519±0,033	0,000±0,000	0,001±0,000	91,89 ± 4,46
120	120	0,556±0,002	0,553±0,015	0,000±0,000	0,002±0,000	98,02 ± 3,48
130	20	0,528±0,007	0,520±0,009	0,000±0,000	0,000±0,000	92,84 ± 1,82
130	40	0,557±0,018	0,530±0,001	0,000±0,000	0,001±0,000	96,09 ± 1,64
130	60	0,522±0,019	0,517±0,005	0,000±0,000	0,003±0,000	91,85 ± 2,14
130	120	0,495±0,009	0,493±0,012	0,000±0,000	0,008±0,000	87,39 ± 1,33

* Solução estoque sem hidrólise. ^(a) Erro correspondente a um desvio padrão das réplicas.

Pode-se observar que a adição de um catalisador ácido acelerou consideravelmente a hidrólise da sacarose. A 110 °C observou-se a baixa conversão da sacarose na reação sem catalisador mesmo no maior tempo reacional, contudo utilizando-se o catalisador no menor tempo já se observa uma hidrólise da sacarose de cerca de 50%. Nesta temperatura com 60 minutos de reação já se observa a hidrólise total da sacarose, contudo mesmo com o tempo de 120 minutos houve uma conservação dos monômeros de açúcar de aproximadamente 95%. Nesta temperatura observou-se a variação nos resultados de conservação de açúcares fermentáveis, contudo observou-se ao menos 90% dos monômeros. Nesta temperatura também é possível verificar que a formação de HMF não pode ser quantificada, devido à baixa concentração.

A 120 °C observa-se a hidrólise total da sacarose com 40 minutos de reação e com 60 minutos já é possível quantificar HMF, porém mesmo nesta temperatura pôde-se obter uma conservação de mais de 90% dos açúcares fermentáveis. Finalmente, a 130°C observa-se que mesmo com somente 20

minutos de reação já ocorre a hidrólise completa da sacarose. Verifica-se também que nesta temperatura o aumento do tempo provoca um pequeno crescimento da concentração de HMF. Esta formação de produtos de degradação acompanha o aumento do consumo de açúcares fermentáveis, resultando em um consumo de cerca de 13 % de açúcares com 120 minutos de reação.

Além da conservação dos açúcares fermentáveis nestas reações, é necessário evitar a formação de produtos de degradação, visto que estes atuam na inibição do crescimento de levedura no processo de fermentação. Desta maneira, verifica-se que utilizando um catalisador ácido a condição reacional apropriada também é similar a condição obtida no estudo da estabilidade da sacarose frente a hidrólise sem o uso de catalisador. Em ambos se verificou que reações a 120°C são mais apropriadas, contudo para a hidrólise ácida tempos mais longos podem aumentar os produtos de degradação produzidos e assim prejudicar etapas posteriores do processo de obtenção de etanol.

4.5. CONCLUSÕES PARCIAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS

Utilizando um meio reacional neutro, verificou-se que com o aumento da temperatura e tempos a sacarose apresenta baixa estabilidade frente a hidrólise. Contudo, observou-se também que nestes processos de hidrólise forma-se principalmente frutose e glicose em oposição a produtos de degradação. Nas condições reacionais de 130°C e tempos mais longos observou-se o início da formação de HMF. Assim, escolheu-se a condição de 120°C e 60 minutos de reação para a realização da hidrólise do miolo sem a extração do caldo.

A partir dos resultados das reações de hidrólise do miolo, observou-se que nas condições estudadas os teores de remoção da fração de hemiceluloses são próximos dos teores de consumo de açúcares fermentáveis presentes no caldo original. Desta maneira, o uso de um catalisador ácido poderia viabilizar o enriquecimento do caldo sacarídeo com açúcares C5.

Estudando a estabilidade da sacarose frente a hidrólise em condições ácidas, verificou-se que a conversão de sacarose a glicose e frutose completa ocorreu em condições de tempo e temperatura

menores quando comparados aos resultados da hidrólise em meio neutro. Comparando-se a hidrólise ácida e neutra em uma mesma condição de tempo e temperatura, observou-se um maior consumo de açúcares fermentáveis e uma maior formação de produtos de degradação.

Nos estudos realizados, verificou-se a estabilidade da sacarose em condições ácidas usando HCl, contudo, apesar de este sistema simular o pH de uma solução saturada de CO₂ o efeito da pressão foi negligenciado. Desta maneira, um estudo futuro utilizando CO₂ poderia elucidar os efeitos da pressão na estabilidade da sacarose. Similarmente, um estudo para a verificação da capacidade catalítica deste sistema com CO₂ de promover a hidrólise da fração de hemiceluloses poderia ser realizado.

Finalmente, um possível desdobramento futuro seria a realização de estudos da fermentação dos licores obtidos. Desta maneira poder-se-ia verificar se a presença de outros componentes em solução (como a lignina e HMF) teriam algum efeito na capacidade fermentativa dos licores “enriquecidos”.

5. ESTUDO DA PRODUÇÃO DE PAPEL

Existem diferentes tipos de vegetais que podem ser usados como fonte de celulose para as indústrias de papel e celulose. As principais fontes celulósicas usadas são madeiras. Dentre estas existem dois principais tipos: (i) coníferas, que são gimnospermas e cujas madeiras são conhecidas por “*softwood*”; e (ii) folhosas, que são angiospermas e cujas madeiras são conhecidas por “*hardwood*”. Existem ainda outras fontes celulósicas que são usadas em menor extensão. Estes vegetais são conhecidos por plantas anuais e também são angiospermas, contudo diferentemente das folhosas são monocotiledôneas.

Muitos estudos a respeito da produção de papel a partir de fontes celulósicas anuais já foram desenvolvidos, inclusive a partir da cana-de-açúcar (KHRISTOVA et al., 2006; AMALRAJ et al., 2008; KRISTENSEN et al., 2008; VENA; GÖRGENS; RYPSTRA, 2010). A maior parte das pesquisas realizadas com cana-de-açúcar neste contexto são feitas ou com palha ou com bagaço (após remoção da medula) proveniente da indústria sucroalcooleira. Atualmente existem papeis comerciais a base de bagaço de cana-de-açúcar no Brasil (ECOQUALITY, 2016). Contudo, estudos de produção de papel utilizando as frações físicas da casca e miolo de cana-de-açúcar ainda não foram descritos.

Neste sentido é importante conhecer os diferentes tipos de células presentes na cana-de-açúcar. Existem basicamente três tipos de células na cana-de-açúcar com diferentes características morfológicas: (i) fibras; (ii) parênquima; e (iii) vasos. Na cana-de-açúcar tem-se uma proporção de 50% de fibras, 30% de parênquima e 15% de vasos com o restante correspondendo a epiderme (TRIANA et al., 1990). Na figura 18 pode-se observar uma microscopia ótica das células presentes na cana-de-açúcar. Observa-se que cada tipo de célula possui características distintas em termos de comprimento e diâmetro. As características morfológicas destas células estão mostradas na tabela 6. Observa-se que para as células de vasos pode-se obter uma ampla gama de comprimentos, visto a magnitude do desvio padrão mostrado e também observado na figura 18.

Figura 18. Microscopia ótica das células de bagaço integral de cana-de-açúcar (425x). Adaptado de TRIANA et al., 1990.

Tabela 6. Características morfológicas das células de cana-de-açúcar mexicano. Retirado de SANJUÁN et al., 2001.

	Comprimento (mm)	Diâmetro (μm)	Espessura de parede (μm)
Fibra	$1,13 \pm 0,56$	$20,0 \pm 3,62$	$4,0 \pm 1,11$
Vaso	$1,23 \pm 1,21$	$80,4 \pm 6,87$	$2,7 \pm 0,26$
Parênquima	$0,29 \pm 0,01$	$60,4 \pm 4,51$	$1,7 \pm 0,17$

Diferentemente da produção a partir do bagaço, o uso de casca ou miolo para produção de papel não prevê a separação das fibras da medula (esta fração inclui tanto células de parênquima quanto de vasos). Assim, ter-se-ia duas matérias primas distintas: uma com grande quantidade de fibras e quantidades residuais de células de parênquima, correspondente a fração casca; e uma com grande quantidade de células de parênquima e menor concentração de fibras, correspondente ao miolo. Nos estudos realizados usando bagaço de cana-de-açúcar, verificou-se que a presença de células de parênquima produzia papeis com menor resistência mecânica (TRIANA et al., 1990; SANJUÁN et al., 2001).

5.1. PRODUÇÃO DE POLPAS DE MIOLO E CASCA DE CANA-DE-AÇÚCAR

Inicialmente, realizou-se a separação da fração casca e miolo, conforme procedimento descrito no item “4.1.”. Com as quantidades necessárias das duas frações miolo e casca, ambas foram processadas para se obter as matérias-primas lignocelulósicas das etapas de polpação.

Primeiramente, a fração casca passou por um processo de extração com n-hexano visando remover as ceras presentes na camada externa da casca. O processo de extração foi realizado em um aparelho Soxhlet. O número ideal de ciclos para a remoção total de ceras foi determinado através de leituras de índice de refração de alíquotas, até que ficasse indicado que o solvente orgânico não estivesse mais solubilizando outros componentes. Em seguida, a casca foi extraída em Soxhlet com água com a finalidade de remover todos os açúcares residuais. Finalmente, a fração casca extraída foi seca em estufa com circulação de ar a 50 °C até uma humidade de aproximadamente 10% em massa.

A primeira etapa de processamento da fração miolo foi a separação do suco por compressão. Para isto utilizou-se uma prensa hidráulica equipada com um sistema de extração de líquido (figura 15). O bagaço de miolo foi em seguida extraído com água em um aparelho Soxhlet para remover qualquer açúcar livre residual. Por fim, o bagaço de miolo foi seco em estufa com circulação de ar a 50 °C até umidade de aproximadamente 10% em massa.

Estes dois materiais lignocelulósicos foram utilizados como matérias primas para a produção de polpa. Utilizou-se um processo de polpação alcalino do tipo soda catalisado por antraquinona. Este processo destina-se a remover a maior quantidade da lignina presente no material original. Neste processo, utilizou-se 20,6 g.L⁻¹ de NaOH e 0,15 g.L⁻¹ de antraquinona com uma consistência de 10% em massa de biomassa lignocelulósica.

As reações de polpação foram realizadas em um reator Parr de 7L aquecido por resistência, a 160 °C por 120 minutos, com uma rampa de aquecimento de aproximadamente 2,5 °C.min⁻¹. Após o tempo de reação, o reator foi imerso em água fria para cessar as reações. Utilizando este método, a

rampa de resfriamento do reator foi de aproximadamente $9\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. As polpas foram desfibradas durante 3 minutos com o licor negro, em seguida, filtrou-se e lavou-se com água até à neutralidade.

Após este processo, os materiais ainda apresentavam uma cor marrom clara, indicando a presença de alguma quantidade de lignina residual. Desta maneira, aplicou-se um processo de branqueamento utilizando clorito de sódio. O procedimento de branqueamento foi realizado em um balão de vidro aquecido por manta a 70°C sob agitação constante. O branqueamento foi realizado em três etapas de 60 minutos: na primeira foram usados 7,2 g de clorito de sódio, 2 mL de ácido acético e 640 mL de água destilada para cada 20 g de celulose não branqueada; no segundo e terceiro para cada 20 g de celulose adicionou-se 0,75 de clorito de sódio e 0,25 mL de ácido acético à suspensão anterior. Após o processo de branqueamento, as polpas foram filtradas e lavadas exaustivamente com água fria e ao final com uma pequena quantidade de metanol para remover completamente os reagentes de branqueamento e assim recuperar a polpa branqueada.

As polpas branqueadas foram então caracterizadas quanto a sua composição química, grau de polimerização, morfologia, grau de refino e cristalinidade. A composição química das polpas foi realizada através de um processo de solubilização a frio da fração de hemiceluloses em meio alcalino (GARCÍA, 2013). Neste procedimento, misturou-se a uma amostra de 2 g seca de holocelulose 10 mL de uma solução de NaOH 17,5% em massa em um frasco sob agitação constante. A cada 5 minutos, adicionou-se mais 5 mL da mesma solução de NaOH até totalizar 25 mL. Após 30 min a solução foi diluída para 7,5% e deixada sob agitação por 1 hora. O sólido resultante correspondente a celulose foi recuperado por filtração a vácuo em um funil de placa sinterizada. Após lavagem com uma solução de NaOH 8,3% e água destilada, o sólido foi lavado utilizando uma solução ácido acético 10% com a finalidade de neutralizar qualquer hidróxido residual. Finalmente, o sólido foi lavado com água até a neutralidade e seco em estufa a 105°C por 24 h. Comparando-se as massas inicial e final dos materiais secos é possível determinar o teor de celulose em base seca.

O grau de polimerização foi determinado por meio de análises de viscosimetria. Para isso utilizou-se um viscosímetro capilar termostatizado a $25,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ e uma solução da amostra de polpa

celulósica solubilizada em cobre-etilenodiamina (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001; HALLAC; RAGAUSKAS, 2011). As análises foram realizadas com 25 mL de uma solução 1 g.L⁻¹ de polpa celulósica. As análises foram repetidas por no mínimo 3 vezes.

As dimensões das células foram determinadas utilizando um analisador automático de fibras (MorFI - Fiber & Shive Analyzer). O grau de refino foi determinado utilizando um equipamento para determinar o grau de refino Schopper-Riegler (°SR), mostrado na figura 19. Este procedimento seguiu a norma SCAN-C19:65 – *Drainability of pulp by the Shopper-Riegler method*.

Figura 19. Esquema do equipamento para a determinação do grau de refino Schopper-Riegler. Adaptado de IPT, 1988.

Finalmente, a cristalinidade das polpas foi avaliada utilizando um difratômetro de raios-X. Os difratogramas foram registrados utilizando um gerador de raios-X PW 1720 (Philips) operado em 45 kV e 40 mA com radiação em comprimento de onda 0,154 nm e 2 θ variando entre 6 e 56°. As amostras analisadas foram previamente pulverizadas utilizando um almofariz e pistilo de ágata. O índice de cristalinidade (C_I^{XRD}) foi calculado utilizando a equação 5. Nesta equação, relaciona-se a difração do

plano cristalino [200] e a contribuição da celulose amorfa obtidos usando a altura do pico em 22,5° (I_{200}) e a intensidade da linha de base em torno de 18,0° (I_{am}) (SEGAL et al., 1959; LIN; DUFRESNE, 2014).

$$C_I^{XRD} = \frac{I_{200} - I_{am}}{I_{200}} \times 100 \quad \text{Equação 5}$$

5.1.1. Caracterização das polpas de miolo e casca

Na tabela 7 são mostrados os resultados das caracterizações química e físico-química das polpas branqueadas de casca e miolo de cana-de-açúcar. Em termos químicos, considerou-se que o teor de lignina presente nas amostras era insignificante, portanto os materiais possuem somente hemiceluloses e celulose.

Tabela 7. Caracterizações das polpas branqueadas de miolo e casca de cana.

	Polpa de casca branqueada	Polpa de miolo branqueada
Teor de Celulose	79,0 ± 0,7	77,2 ± 3,0
°SR	14,5 ± 1,5	43,0 ± 4,0
Comprimento médio (µm)	661	552
Largura média (µm)	31,9	32,7
Taxa de finos (% em superfície)	7,12	16,24
Grau de polimerização	2524 ± 16	1372 ± 20
Índice de cristalinidade (%)	64,06	67,49
Padrão de difração	Celulose Iβ	Celulose Iβ

É possível assumir as duas frações (casca e bagaço do miolo) originais possuem a mesma composição química, visto que em outros estudos observou-se que tanto a fração de fibras e quanto a fração de medula possuíam teores semelhantes dos principais constituintes macromoleculares

(MARABEZI, 2009). Novo e colaboradores (2011) determinaram que a composição química do bagaço de cana é de cerca de 50% de celulose, 25% de hemiceluloses e 22,5% de lignina. Neste sentido, um material com somente a fração polissacarídica teria cerca de dois terços de celulose e um terço de hemiceluloses. Comparando estes valores com os obtidos e considerando que a fração de celulose não foi alterada, verifica-se que cerca de 30 a 35% da fração de hemiceluloses foi removida no processo de polpação e branqueamento.

Apesar de ambos os materiais terem sido tratados da mesma maneira, o valor muito superior de °SR na fração miolo indicaria que este material teria um grau mais elevado de refinamento, ou seja, este material promove um maior impedimento da passagem de água ou então absorve mais água. Isto pode ser explicado pela maior quantidade de células de parênquima nesta fração em relação à fração casca. De maneira similar, pode-se explicar o aumento do teor de finos da polpa de miolo.

Comparando as dimensões médias das células das polpas celulósicas com as dimensões das células originais (tabela 6, item “5.”) observa-se uma grande discrepância. Enquanto na casca deveria possuir dimensões similares a das fibras, observa-se comprimentos cerca de 40% menores. Já para o miolo, que deveria se aproximar das dimensões do parênquima, observa-se quase o dobro do comprimento das células de parênquima. Similarmente, observa-se que as larguras médias também são diferentes para ambos os casos. Esses fatos podem ser explicados pelo fato do analisador de automático de fibras calcular somente uma média de valores, assim, como em ambas as frações existem células de fibra, parênquima e de vasos em quantidades diferentes obteve-se uma média das dimensões das diferentes células analisadas. Contudo, ainda se verifica que o tamanho médio das células de miolo é menor do que das casca. Na figura 20 observa-se a distribuição de tamanhos para ambos os materiais.

Figura 20. Distribuição de tamanhos de fibras obtidas por Morfi. Azul: Casca; Vermelho: Miolo.

Verifica-se na figura 20 que em termos de largura, a distribuição de tamanhos para ambos os materiais é similar. Contudo, para o comprimento verifica-se que para o miolo existe um pequeno deslocamento em direção a fibras menores. Estas duas informações corroboram com os valores médios obtidos por Morfi e esperados pelo tipo de células predominante em cada material.

Na figura 21 pode-se observar os difratogramas para as amostras de miolo e casca. O padrão de difração observado na figura 21 corresponde ao padrão de celulose I. A figura registra ainda os principais picos e a os planos de reflexão correspondentes (FLAUZINO NETO et al., 2013; FRENCH, 2014; LIN; DUFRESNE, 2014). Com os dados dos difratogramas da figura 21 foi possível calcular as cristalinidades dos materiais, mostradas na tabela 7. Verifica-se que os materiais possuem cerca de 65% de cristalinidade, valor este semelhante ao obtido para outras fontes de celulose vegetal (LU; HSIEH, 2012; AGARWAL; REINER; RALPH, 2013; FLAUZINO NETO et al., 2013). Teixeira e colaboradores (2011) produziram um material branqueado a partir de bagaço de cana-de-açúcar e calcularam um

índice de cristalinidade igual a 76,0%. Diferentes tratamentos químicos podem gerar polpas com índices de cristalinidade diferentes. Assim, como os autores utilizaram um método de obtenção da polpa celulósica diferente (usando soda e peróxido) método utilizado para produzir a polpa celulósica pode-se explicar esta diferença, como discutido por Agarwal e colaboradores (2013).

Figura 21. Difratomogramas das polpas branqueadas de miolo e casca.

Gurgel (2010) obteve um valor de grau de polimerização de polpa de bagaço desmedulado de cana-de-açúcar igual a 1356, contudo este valor foi obtido usando a análise por cromatografia de permeação em gel usando padrões de Pullulan. Verifica-se que este valor é muito inferior ao da polpa de casca que seria o material de composição mais similar. Isto pode ter acontecido pois tanto os padrões quanto a celulose são dificilmente solubilizados no solvente da análise, não podendo assim ser confiável. Contudo, Wang e colaboradores (1987; 1989) obtiveram valores de grau de polimerização na faixa de 1500 a 2700 para polpas de bagaço produzidos em diversas condições. Tendo em vista que o processamento químico e físico dos materiais pode alterar os valores de grau de polimerização (FENGEL; WEGENER, 1984; HALLAC; RAGAUSKAS, 2011) pode-se comparar os valores de grau de polimerização das polpas branqueadas de miolo e de casca já que ambas passaram pelos mesmos tratamentos nas mesmas condições. Observa-se que o grau de polimerização da celulose presente na casca é de aproximadamente o dobro do observado

para a celulose de miolo. É importante lembrar que neste caso estes valores não correspondem a celulose da fibra e da medula, visto que em ambos os materiais existe uma mistura de fibras, medula, vasos, dentre outros tipos celulares. Contudo, sabendo que existe a maior presença de células de parênquima na fração miolo pode-se deduzir que nestas células o grau de polimerização seria menor do que nas fibras. Contrariamente a este resultado, Abe e Yano (2009, 2010) observaram que os agregados de microfibrilas das células de fibra e de parênquima de bambu possuíam as mesmas características, o que sugere que a síntese das microfibrilas de celulose seja idêntica nestes dois tipos de célula.

5.2. PRODUÇÃO DE PAPEL DE MIOLO E CASCA DE CANA

A partir das polpas branqueadas de miolo e casca foram obtidas folhas de papel para análise de suas propriedades. As folhas foram produzidas utilizando uma máquina automática de produção de folhas, similar à mostrada na figura 22. Para isso, utilizou-se o método padrão no qual cada folha é preparada usando cerca de 2 g de polpa branqueada (base seca) obtendo-se uma folha circular de aproximadamente 20 cm de diâmetro. As amostras de polpa celulósica foram pré-suspensas em água destilada utilizando um agitador para somente então passarem pelo processo de formar as folhas. As folhas de papel foram feitas em triplicata para cada fração.

Figura 22. Equipamento para produção de folhas de papel.

O processo de formação de folhas ocorre em quatro etapas. A primeira etapa é a diluição e agitação da suspensão de polpa em um volume de aproximadamente 6 litros. A agitação da suspensão é realizada utilizando um fluxo ascendente de ar. Esta etapa ocorre no vaso indicado como “1” na figura 22. Após a homogeneização da suspensão, a suspensão é aspirada contra uma tela que retém as fibras e elimina a água. A posição da tela está indicada como “2” na figura 22. A peneira utilizada não permite a passagem de fibras, contudo partículas muito pequenas podem não ser retidas. Na terceira etapa, a folha já formada passa por um processo de secagem parcial, utilizando folhas de papel e peso com feltro padrões. Esta é a única etapa não automatizada do processo. Por fim, a folha com menor umidade é colocada em uma prensa a quente, indicada como “4” na figura 22. Nesta prensa, a folha é seca e pressionada para obter sua forma final.

Neste tipo de máquina de formação de papel, as duas superfícies do papel possuem características diferentes. O lado da folha voltada para tela é chamado de “lado tela”, ou verso. O lado que não fica em contato com a tela é conhecido como “lado feltro”, ou face. Devido ao modo como a folha é formada estes lados possuem quantidades de partículas finas diferentes. O lado tela é formado com uma menor quantidade de partículas finas visto que estas tem maior facilidade de manterem em

suspensão, o que consequentemente indica que o lado feltro possui a maior quantidade de partículas finas. Desta maneira, algumas propriedades do papel podem mudar conforme o lado analisado, como por exemplo a força de adesão interna (INFNET, 2016).

Primeiramente as folhas produzidas foram caracterizadas quanto a sua gramatura, espessura e volume específico aparente. Para a gramatura, ao menos 3 amostras quadradas de 100 cm² são recortadas do papel e pesadas, em condições de temperatura e umidade controladas. Para a espessura, diversos valores foram aferidos em diferentes locais das folhas. Utilizou-se um medidor digital de espessura, com precisão de 1 µm. O volume específico aparente é obtido pela razão entre a espessura e a gramatura de cada papel.

As folhas formadas foram caracterizadas quanto às suas propriedades mecânicas: resistência ao estouro, resistência à tração, resistência à ruptura da fibra. Adicionalmente, determinou-se também a capacidade de absorção de água e permeabilidade ao ar. Todas as medições foram feitas com o lado feltro das folhas de papel voltado para cima. Todos os ensaios foram realizados ao menos 5 vezes, contudo em alguns casos repetiu-se a análise até 10 vezes.

A análise de resistência a estouro consiste na verificação da pressão necessária para que a folha se rompa. Neste teste a pressão é aplicada perpendicularmente a folha de papel, mantendo-o fixado, provocando o “estouro”. A figura 23 mostra um esquema do teste de resistência a estouro de papel.

Figura 23. Esquema da aplicação de pressão em um teste de estouro de papel.

O teste de resistência a tração mede a força necessária para que a folha seja rompida. Neste teste a força é aplicada de maneira axial a direção da folha provocando um alongamento da mesma até que ocorra a ruptura. A figura 24 mostra um esquema do teste de tração. Com este teste é possível determinar o módulo de Young do material, que diz respeito a rigidez/elasticidade do mesmo.

Figura 24. Esquema de realização do teste tração.

Como no teste de tração, o teste de resistência à ruptura da fibra é realizado aplicando-se forças opostas também no sentido axial da folha. Contudo esta força é aplicada no centro da folha e de maneira muito próxima. Assim, mede-se não a tração do material como um todo, mas sim essencialmente da resistência intrínseca das fibras e de sua distribuição. A figura 25 mostra um esquema da aplicação de forças utilizada neste teste.

Figura 25. Esquema de realização do teste de resistência à ruptura da fibra.

A verificação da absorção de água pelos papeis foi feita utilizando um equipamento COBB segundo norma a norma TAPPI 441. Neste teste uma amostra é fixada entre um anel e uma base

emborrachada. Adiciona-se uma quantidade fixa de água destilada por um tempo específico, então comparando a massa inicial e final determina-se a quantidade de água absorvida pela área do anel. A figura 26 mostra um esquema do equipamento COBB.

Figura 26. Esquema de equipamento COBB para determinação de absorvidade de água.

O teste de determinação de permeabilidade de ar foi realizado utilizando-se um vaso de Mariotte, mostrado na figura 27. Neste teste cria-se um vácuo artificial através de um fluxo de água e força-se a passagem de ar pela superfície do papel. Medindo-se o tempo de escoamento, o volume e a pressão negativa gerada é possível calcular o índice de permeabilidade do papel, calculada pela equação 6. Este índice é definido pela agencia AFNOR (Associação Francesa de Normatização) na norma padrão NF Q 03 075 e ISO 5636.

Figura 27. Esquema do vaso de Mariotte para determinação de permeabilidade de ar.

$$I_{AFNOR} = \frac{V}{S.t.\Delta P} \quad \text{Equação 6}$$

Onde V é o volume de ar permeado (cm^3), equivalente ao volume de água escoado, S a área por onde o ar é permeado (m^2), t o tempo de escoamento (s) e ΔP a pressão negativa (Pa).

Por fim, imagens de microscopia eletrônica de varredura ambiental (ESEM) foram realizadas. As imagens foram obtidas utilizando um microscópio Quanta200 (FEI), com uma magnitude de 800×, 10,0 kV de voltagem alta e uma distância de trabalho de 9,4 mm. Obteve-se imagens de ambos os lados e do corte transversal das amostras de papel.

5.2.1. Caracterização de folhas de papel de miolo e casca de cana-de-açúcar.

As imagens de ESEM da casca e miolo das folhas de papel são mostradas nas figuras 28 e 29, respectivamente. Comparando os dois materiais, pode-se observar a diferença na morfologia esperada devido aos tipos de células presentes em cada fração da cana-de-açúcar. Nas folhas de papel de casca, na figura 28, a maioria das células têm características fibrilares. Neste ainda podem ser observados

alguns elementos de vaso com aparência fibrilar, porém de maior largura e menor comprimento. Para as imagens na Figura 29, ainda são encontrados elementos fibrilares, contudo a maioria são elementos com forma arredondada, característicos de células de parênquima.

Figura 28. Imagens de ESEM de folha de papel de casca de cana-de-açúcar.

Figura 29. Imagens de ESEM de folha de papel de miolo de cana-de-açúcar.

Nos cortes laterais das figuras 28 e 29 observa-se uma quantidade maior de espaços vazios na folha de papel de casca quando comparada com a folha de papel do miolo. Além da diferença de morfologia, a diferença de compactação verificada entre as amostras resultar alterações nos resultados mecânicos dos dois materiais. No corte transversal da figura 29, é possível ver uma diferença entre a face e verso, tendo a face uma aparência muito mais compacta. Esta ocorrência pode contribuir para a permeabilidade da folha de papel, por conseguinte, as análises foram realizadas somente com a superfície da face.

Na Tabela 8 são mostrados os resultados da caracterização das folhas de papel da casca e do miolo de cana-de-açúcar. Observando-se a tabela 8, verifica-se que as folhas produzidas possuem uma gramatura pouco superior a padrão de 60 g.m^{-2} . Os papeis produzidos a partir de casca possuem uma espessura próxima a 0,1 mm, cerca de 30% superior a espessura das folhas de miolo. Contudo como

existe uma diferença na gramatura das folhas essa espessura pode corresponder a uma maior quantidade de material. Neste sentido, pode-se comparar as medidas de volume específico aparente, que relacionam a gramatura e a espessura. Assim, verifica-se que o volume específico aparente do papel de casca é cerca de 20% superior ao volume específico aparente do papel de miolo. Logo, de fato existe menor compactação do material na amostra de papel de casca do que na amostra de papel de miolo.

Tabela 8. Caracterizações das folhas de papel de miolo e casca de cana.

	Casca	Miolo
Gramatura (g.m^{-2})	$69,10 \pm 0,63$	$64,26 \pm 0,66$
Espessura (μm)	96 ± 6	75 ± 7
Volume específico aparente ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	$1,4 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,1$
Índice de estouro ($\text{KPa.m}^2.\text{g}^{-1}$)	$3,71 \pm 0,18$	$4,74 \pm 0,10$
Absorção de água (g.m^{-2})	1565 ± 186	869 ± 65
Permeabilidade de ar ($\mu\text{m.Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	$12,81 \pm 1,37$	$0,22 \pm 0,03$
Índice de ruptura da fibra (N.m.g^{-1})	$13,75 \pm 1,08$	$13,16 \pm 0,76$
Modulo de Young (GPa)	$4,97 \pm 0,42$	$8,64 \pm 0,58$
Índice de tração (N.m.g^{-1})	$52,10 \pm 4,72$	$89,15 \pm 5,88$

Comparando os valores obtidos a partir dos ensaios mecânicos realizados, pode-se verificar que os resultados do papel de miolo são superiores, com exceção da resistência a ruptura da fibra. Comparando os resultados de resistência a estouro com resultados da literatura observa-se que ambos os papeis possuem valores similares a papeis de eucalipto não branqueados que passaram por algum processo de refino (VALLEJOS et al., 2016). Os resultados de resistência a estouro também são comparáveis a resultados de papeis obtidos de biomassas anuais, como palha de trigo (BERROCAL, 2004), gramíneas do gênero *Stipagrostis* e *Achnatherum* (FERHI et al., 2014; LI; SUN; HE, 2015) e de bagaço de cana-de-açúcar (EL GENDY et al., 2014).

Verifica-se na tabela 8 que os resultados de tração para o papel de miolo são muito superiores aos para o papel de casca. Tanto o valor de índice de tração quanto o módulo de Young do papel de

miolo são cerca de 70 a 75% superiores aos de papel de casca. Quando comparados a resultados de polpa de eucalipto verifica-se que estes valores são próximos ou superiores (VALLEJOS et al., 2016). Wimmer e colaboradores (2002) obtiveram 110 N.m.g^{-1} de índice de tração para papeis de polpa Kraft refinada. O valor de Modulo de Young de 8,64 GPa é muito superior a valores obtidos para diversos papeis na literatura, chegando em alguns casos a ser 4 vezes superior (FERHI et al., 2014; VALLEJOS et al., 2016). O valor superior de Modulo de Young indica uma rigidez maior do material. Assim, verifica-se que a presença de espaços entre as fibras observada nas imagens de ESEM para o papel de casca de fato produzem um material menos compactado. Desta maneira, verifica-se que o uso de casca e miolo são materiais bastante promissores para obter papeis, uma vez que tanto o módulo de Young e índice de tração são próximos aos registrados para papéis Kraft de eucalipto e de plantas anuais (WIMMER et al., 2002; PEI et al., 2013; LI; SUN; HE, 2015).

Embora os resultados mecânicos e a quantidade de fibras presentes em cada pasta de papel seja diferente, os valores de resistência a ruptura da fibra (LR_0) possuem valores muito próximos. Isto indica que a resistência intrínseca das fibrilas para ambos os materiais é semelhante.

A maior permeabilidade de ar do papel de casca já era esperada, como se observa na tabela 8. A presença de espaços vazios entre as fibras permite uma passagem de ar superior em relação a compactação observada no papel de miolo, como observado nas figuras 28 e 29. Esta maior compactação pode ser resultado da presença de células de parênquima que possuem paredes mais finas (como mostrado na tabela 6) e, portanto, são compactados mais facilmente. Enquanto o papel de casca possui um valor elevado de permeabilidade, o papel de miolo possui uma permeabilidade de ar comparável à de outros registros da literatura (BERROCAL, 2004), e até de papeis comerciais (HULT; IOTTI; LENES, 2010). Pei e colaboradores (2013) utilizaram um subproduto da extração de agar de algas como reforço funcional em folhas de papel Kraft. Neste trabalho, os autores observaram que com 10% em massa de substituinte a permeabilidade do material correspondia a $0,41 \mu\text{m.Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}$, enquanto o papel Kraft sem substituinte teve $0,78 \mu\text{m.Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

Ambas as folhas manuais apresentaram uma elevada absorção de água, sendo o valor da absorção pela folha de casca aproximadamente o dobro da absorção da folha de miolo. Este resultado pode parecer contraditório visto que as células de parênquima absorvem mais água que as fibras por terem paredes menos espessas e lumens maiores (SANJUÁN et al., 2001). Entretanto, estas mesmas características permitem uma maior compactação gerando um material altamente compacto com muito poucos poros, invertendo este efeito de absorção de água (SANJUÁN et al., 2001). Matsui e colaboradores (2004) impregnaram acetato de amido de mandioca em folhas de papel Kraft buscando diminuir a absorção de água. Neste estudo os melhores resultados corresponderam a folhas com uma absorção de água de cerca de 200 g.m^{-2} . Contudo, observou também que a absorção de água pelo papel Kraft sem reforço era de cerca de 810 g.m^{-2} valor muito similar a absorção de água da folha de papel obtida a partir da polpa da fração miolo.

5.3. CONCLUSÕES PARCIAIS

Observou-se que o papel obtido de miolo apresentou resultados mecânicos superiores aos resultados para o papel de casca. Contudo, a maior presença de fibras na polpa branqueada de casca, permitiria a obtenção de uma maior gama de produtos visto que este material poderia passar por processos de refino. Enquanto o refino da polpa de miolo está limitado pelo grau de escoamento, o refino da polpa de casca poderia promover uma melhora nas propriedades mecânicas do papel produzido. O elevado grau de escoamento do papel de miolo deve, ainda, dificultar a formação de papeis (GIERTZ; VARMA, 1979).

Observando as propriedades dos dois papeis verifica-se que cada um pode ser usado para diferentes finalidades. O papel de casca sem refino produzido poderia ser utilizado em finalidades que não exigem propriedades mecânicas elevadas, podendo ser usado, por exemplo, para papeis com alta absorção de água. Já o papel de miolo, apesar da limitação da realização de processos de refino, poderia ser usado para papeis com propriedades mecânicas maiores. Desta maneira, verifica-se que a

obtenção de papel de ambas as frações pode ser um dos processos associados a uma biorrefinaria de cana-de-açúcar.

6. ESTUDO DA PRODUÇÃO DE CELULOSE NANOFIBRILADA

O estudo da produção de celulose nanofibrilada foi realizado utilizando-se as polpas branqueadas de casca e do miolo da cana-de-açúcar produzidas na seção “5.1.”. A obtenção das celuloses nanofibriladas foi feita em três etapas: (i) uma etapa de refino utilizando um moinho PFI para melhorar a separação das fibrilas de celulose; (ii) um processo de oxidação mediada pelo reagente TEMPO (2,2,6,6-tetrametilpiperidina-N-oxil); e (iii) um estágio final de fibrilação utilizando um moinho ultrafino de atrito (Masuko " Supermasscolloider").

O processo de oxidação mediada pelo reagente TEMPO promove a oxidação de grupos hidroxil primários, agindo desta maneira nos grupos hidroxila do carbono 6 da celulose (FUKUZUMI et al., 2010). Desta maneira, a realização desta reação “insere” grupos carboxílicos na superfície das cadeias de celulose (ISOGAI; YANAGISAWA; ISOGAI, 2009). Esta reação é usada na produção de celulose nanofibrilada com duas finalidades: (i) inserir grupos carregados nas cadeias de celulose facilitando a solvatação das mesmas; (ii) inserir grupos que dificultam a aproximação estereoquímica das cadeias após o processo de fibrilação (SAITO et al., 2007).

O estágio de refino foi feito usando 15.000 revoluções para cada material. Depois desta etapa, 185 mL de uma suspensão 10 % em massa foi preparada e a esta adicionou-se 16,65 g de hipoclorito de sódio e 250 mL de uma solução de TEMPO/NaBr. A solução TEMPO/NaBr foi preparada para ter uma concentração final de 0,1 mmol de TEMPO por grama de fibra e 2,5 mmol de NaBr por grama de fibra. A reação foi mantida a pH 10 utilizando uma solução de NaOH 1 mol.L⁻¹ e mantida a 25 °C, sob agitação constante. Após 180 minutos, a reação foi cessada pela adição de 1 mL de metanol e diminuição do pH para aproximadamente 7 utilizando uma solução de HCl 1 mol.L⁻¹.

Após a oxidação, suspensões de aproximadamente 0,2 % em massa de polpa oxidada foram preparadas. Cada amostra foi passada através do moinho ultrafino 60 vezes para produzir a celulose nanofibrilada das duas frações casca e miolo de cana-de-açúcar. Alíquotas da suspensão foram retiradas a cada 10 passagens, para verificar o processo de fibrilação.

Os materiais foram caracterizados quanto à sua morfologia, transparência dos filmes, carga superficial e estabilidade térmica. A morfologia foi avaliada usando um analisador automático de fibras (MorFI - Fiber & Shive Analyzer), microscopia ótica e AFM. Para as análises mecânicas e de transparência preparou-se filmes dos materiais, através de evaporação da suspensão à temperatura ambiente. A transparência dos filmes foi avaliada observando a transmitância de luz no espectro visível em um equipamento de espectroscopia no UV/Vis de bancada.

A estabilidade térmica foi verificada pelo acompanhamento da perda de massa com o aumento de temperatura. Os termogramas foram obtidos utilizando um aparelho de análise termogravimétrica TGA-6 (Perkin-Elmer) sob um fluxo de ar constante de 50 mL.min⁻¹, a uma temperatura variando de 20 a 550 °C e taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

A carga superficial dos nanocristais é proveniente de grupos carboxílicos produzidos durante a oxidação mediada pelo reagente TEMPO. A avaliação foi realizada por meio de uma titulação condutimétrica utilizando uma solução padronizada de NaOH. A concentração de grupos carboxílicos na amostra foi calculada de acordo com a equação 7. Com a titulação condutimétrica, obtêm-se duas retas separadas por um platô, como mostrado na figura 30, assim utilizando os volumes inicial e final do platô e a concentração da solução padronizada de NaOH e a massa de material suspenso.

$$C_{\text{carboxilicos}} = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot (V_2 - V_1)}{m} \quad \text{Equação 7}$$

Figura 30. Exemplo de titulação condutimétrica para determinação de concentração de grupos carboxílicos.

Os filmes dos materiais foram caracterizados quanto à resistência mecânica, permeabilidade de ar e resistência a tração. A permeabilidade de ar foi realizada utilizando o mesmo procedimento descrito na seção “5.2.”. O teste de resistência a tração foi realizado em um equipamento de análise mecânica dinâmica RSA3 (TA Instruments) à temperatura ambiente. O princípio do teste é o mesmo descrito na seção “5.2.”.

6.1. RESULTADOS DA PRODUÇÃO DE CELULOSE NANOFIBRILADA DE CASCA E MIOLO DE CANA-DE-AÇÚCAR

Com as suspensões de celulose nanofibrilada, realizou-se a titulação condutimétrica das mesmas. Assim, verificou-se que a concentração de grupos carboxílicos da suspensão de celulose nanofibrilada de casca foi de $368,5 \pm 54,8$ μmol por grama de sólido e para a suspensão de celulose nanofibrilada de miolo foi de $351,6 \pm 32,4$ μmol por grama de sólido. Estas concentrações correspondem a cerca de 1 grupo carboxila para cada 16 a 17 unidades de anidroglicose. Observa-se que ambos os materiais sofreram reações de maneira similar em termos de concentração de grupos carboxila. Trabalhos verificados na literatura utilizando diferentes materiais para a obtenção de celulose nanofibrilada seguindo um procedimento similar tiveram resultados de concentração de grupos carboxílicos na faixa de 150 μmol por grama de sólido a até 1,5 mmol por grama de sólido dependendo das condições reacionais (SAITO et al., 2007; BENHAMOU et al., 2014).

Os filmes de celulose nanofibrilada produzidos a partir dos materiais com 60 ciclos podem ser vistos na figura 31, contudo preparou-se também filmes com as suspensões obtidas no estudo do efeito da variação de números de ciclos. É possível verificar nesta figura que ambas as películas são translúcidas. Neste sentido, para observar a transmitância de luz visível de cada filme realizou-se as medidas de espectrofotometria no visível. As curvas de transmitância dos filmes com variação no número de ciclos da celulose nanofibrilada de polpa de casca e de polpa de miolo são mostradas nas figuras 32 e 33, respectivamente. Observando as transmitâncias dos filmes de casca verifica-se o

aumento da mesma com o aumento do número de ciclos. Isto indica que de fato ocorreu um aumento da fibrilação do material. No entanto, para os filmes obtidos a partir das polpas de miolo, esta correlação não é clara. Comparando os valores absolutos de transmitância entre os filmes de casca e de miolo verifica-se que os filmes de miolo possuem valores mais elevados do que os obtidos para a casca. Isto pode significar que o material inicial já possui características de uma celulose nanofibrilada. Outra possibilidade que se pode sugerir é que não ocorreu a completa fibrilação da polpa de casca.

Figura 31. Filmes de celulose nanofibrilada obtidos com 60 ciclos de polpa de casca e polpa de miolo.

Figura 32. Estudo de transmitância de filmes de celulose nanofibrilada de polpa de casca com o aumento do número de ciclos de ultra refino.

Figura 33. Estudo de transmitância de filmes de celulose nanofibrilada de polpa de miolo com o aumento do número de ciclos de ultra refino.

O acompanhamento das características morfológicas com o aumento dos ciclos de ultra refino pode ser observado na tabela 9. Estes resultados foram obtidos utilizando um analisador automático de fibras. Primeiramente, observa-se que, para ambos os materiais, o aumento do refino do material tende a diminuir o comprimento médio das fibrilas, contudo esta diminuição corresponde a uma variação menor do que 5%. Observa-se que de modo geral o processo de refino não causa alterações na largura das fibrilas para ambos os materiais. É importante lembrar que este tipo de equipamento somente consegue contar partículas de tamanho maior de 5 μm , assim as estruturas menores seriam contadas como finos. Desta maneira, observa-se que para a amostra de casca a taxa de elementos finos varia aproximadamente em torno de um valor médio. Contudo, para a amostra de miolo, verifica-se que o aumento no número de ciclos tende a aumentar a taxa de elementos finos. Tanto o aumento dos finos e a diminuição do comprimento corroboram com o aumento da fibrilação da amostra de miolo que não ficou claro pela análise de transmitância dos filmes. Benhamou e colaboradores (2014) estudaram o número de ciclos de passagem por um equipamento de homogeneização, que tem o mesmo papel do ultra refino, e observaram que o aumento do número de ciclos produz maiores rendimentos de nanofibrilas.

Tabela 9. Acompanhamento da morfologia das nanofibrilas de celulose de casca e miolo com o aumento do número de ciclos de ultra refino.

Comprimento médio (μm)							
	0 ciclos	10 ciclos	20 ciclos	30 ciclos	40 ciclos	50 ciclos	60 ciclos
Casca	599	603	606	591	583	562	577
Miolo	522	523	511	512	508	500	498
Espessura média (μm)							
	0 ciclos	10 ciclos	20 ciclos	30 ciclos	40 ciclos	50 ciclos	60 ciclos
Casca	32,2	32,3	32,1	32,9	32,8	33,1	33,5
Miolo	32,7	32,3	32,2	32,1	31,9	32,3	32,0
Taxa de elementos finos (% em superfície)							
	0 ciclos	10 ciclos	20 ciclos	30 ciclos	40 ciclos	50 ciclos	60 ciclos
Casca	7,68	7,04	6,21	6,99	6,20	6,69	5,54
Miolo	15,74	16,29	17,22	16,67	16,99	17,21	17,32

Na Figura 34 e 35 são mostradas as imagens de microscopia óptica das suspensões, para 0, 30 e 60 ciclos de refino para casca e miolo, respectivamente. A partir da figura 34 é possível ver que, para a casca ocorre uma separação clara das nanofibrilas com o aumento dos ciclos, no entanto, mesmo depois de 60 ciclos a separação total das nanofibrilas ainda não ocorre. Isso corrobora a proposição da ocorrência incompleta da fibrilação observada pela análise da transparência dos seus filmes. Por outro lado, observa-se a separação completa das nanofibrilas na amostra de miolo, como mostrado na figura 35. Observa-se também nesta imagem a presença de estruturas parcialmente fibriladas para o miolo mesmo sem ciclos de ultra refino. Na imagem 35 com 60 ciclos observa-se a alguns feixes de nanofibrilas completamente isolados, conforme mostrado pela seta.

Figura 34. Imagens de microscopia ótica de celulose nanofibrilada de polpa de casca com o aumento do número de ciclos de ultra refino.

Figura 35. Imagens de microscopia ótica de celulose nanofibrilada de polpa de miolo com o aumento do número de ciclos de ultra refino.

Na figura 36 pode-se observar as imagens de AFM de celulose nanofibrilada obtida com 60 ciclos de ultra refino de casca e de miolo. Para ambas as amostras verifica-se a presença de nanofibrilas com espessura muito inferiores a 1 μm . Observa-se também que com esta análise não é possível calcular o comprimento das nanofibrilas, visto que estão curvadas e muitas vezes não é possível diferenciar completamente o início e final das nanofibrilas.

Figura 36. Imagens de AFM de celulose nanofibrilada de casca e miolo.

O comportamento térmico da celulose nanofibrilada de casca e de miolo em comparação aos materiais iniciais podem ser vistos na figura 37. É possível observar que ambos os materiais TEMPO oxidados tem uma diminuição no início da degradação térmica quando comparados às matérias-primas. Similarmente ao comportamento térmico observado para nanocristais de celulose obtidos via hidrólise com ácido sulfúrico demonstrado por Lin e Dufresne (2014), a presença dos grupos carboxila também promove a diminuição na estabilidade térmica da celulose (FUKUZUMI et al., 2010). Contudo, para a diminuição da agregação das nanofibrilas é necessário que esta etapa seja realizada.

Figura 37. Termogramas das amostras de celulose nanofibrilada de casca e miolo em comparação com as matérias-primas.

Na figura 38 e 39 observam-se o comportamento das curvas de tração-elongamento dos filmes de celulose nanofibrilada de casca e miolo, respectivamente. Nestas figuras, estão mostradas as retas extrapoladas da seção linear da curva. Verificando o valor da tangente desta reta obtêm-se o módulo de Young (neste caso multiplicado por 100, visto que o alongamento está mostrado em porcentagem). As médias de módulo de Young para os filmes de casca e miolo estão mostradas na tabela 10. Para a amostra de miolo não utilizou-se o valor de modulo de Young da curva azul para a média. Verifica-se que as amostras apresentaram módulos de Young muito diferentes. Enquanto os filmes de nanofibrilas de casca tiveram módulo de Young na casa de centenas de MPa, os filmes de nanofibrilas de miolo tem módulo de Young na faixa de GPa, cerca de 6 vezes maior. Dufresne e colaboradores (1997) obtiveram resultados de modulo de Young pouco superiores ao resultado do filme de miolo para filmes de microfibrilas de beterraba, contudo geralmente filmes de nanofibrilas possuem valores maiores de modulo de Young (SYVERUD; STENIUS, 2009; SIQUEIRA; BRAS; DUFRESNE, 2010a; FERRER et al., 2012). Nestas figuras também se observa que o alongamento até a ruptura para as amostras de nanofibrila de casca é muito superior aos dos filmes de miolo. Desta maneira, verifica-se que os filmes de nanofibrila de casca tem uma característica dúctil enquanto os filmes de miolo são mais “frágeis” visto que se rompem com menores alongamentos. Desta maneira é possível obter materiais com finalidades diferentes a partir da cana-de-açúcar.

Figura 38. Curvas de rompimento por tração de filmes de celulose nanofibrilada de casca.

Figura 39. Curvas de rompimento por tração de filmes de celulose nanofibrilada de miolo.

Tabela 10. Resultados de permeabilidade de ar e de módulo de Young para filmes de nanofibrilas de casca e miolo.

	Casca	Miolo
Permeabilidade de ar ($\text{nm} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	219 ± 41	194 ± 40
Modulo de Young (MPa)	264 ± 67	1315 ± 43

Os valores de permeabilidade de ar para os filmes de nanofibrilas podem ser observados na tabela 10. Verifica-se que, em comparação com os papéis produzidos na seção “5.2.”, houve uma diminuição considerável da permeabilidade para as duas amostras (casca e miolo). Para a amostra de miolo observa-se um valor pouco inferior quando comparado a permeabilidade do papel de miolo, contudo deve-se lembrar que existe uma diferença de espessura entre as amostras de filme e de papel, sendo a do papel mais espessa que a do filme. Ademais, na produção de papel existe um processo de prensagem, assim, provavelmente com a prensagem do filme ocorreria maior compactação e assim manifestar diferenças mais expressivas (entre as amostras e entre filme e papel). Desta maneira, verifica-se que mesmo para a amostra de miolo houve melhora. Em comparação com resultados da literatura, pode-se encontrar permeabilidades de ar mais de 10 vezes menores do que as obtidas neste estudo (SYVERUD; STENIUS, 2009; LAVOINE et al., 2012).

6.2. CONCLUSÕES PARCIAIS

A partir das duas frações físicas da cana-de-açúcar, foram preparadas suspensões de celulose nanofibrilada. Observou-se que estes dois materiais têm características diferenciadas, tanto na preparação quanto nas propriedades mecânicas dos filmes. Desta maneira, verifica-se que as celulosas nanofibriladas de miolo e de casca da cana-de-açúcar permitem diferentes aplicações em materiais vislumbrando uma biorrefinaria de cana-de-açúcar.

7. ESTUDO DA PRODUÇÃO DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE

O uso de celulose vegetal como reforço já foi muito pesquisado, resultando na pesquisa de nanomateriais celulósicos nas últimas décadas (MARIANO; EL KISSI; DUFRESNE, 2014). A produção de nanocristais de celulose utiliza reações de hidrólise com ácidos inorgânicos fortes, sendo o mais utilizado o ácido sulfúrico. Estas reações são realizadas de maneira a hidrolisar principalmente as frações amorfas e paracristalinas da celulose, resultando em nanoestruturas de celulose altamente cristalinas. Desta maneira, quando não ocorre a solubilização completa da celulose a fase cristalina do nanomaterial é a mesma do material celulósico inicial.

Buscando alternativas para a viabilização de uma biorrefinaria de cana-de-açúcar novos produtos celulósicos e métodos de produção mais sustentáveis devem ser buscados.

7.1. OBTENÇÃO DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE II VIA HIDRÓLISE COM H_2SO_4

A celulose nativa se apresenta organizada na forma cristalina de celulose I, contudo em alguns organismos marinhos a forma cristalina celulose II também se apresenta (SASAKI; ADSCHIRI; ARAI, 2003). A celulose na sua forma cristalina II é termodinamicamente mais estável do que a forma I, como observado por Hermans e Weidinger (1946) através da recristalização de celulose amorfa. Neste sentido, para a obtenção de celulose II é necessário promover a solubilização da mesma e então promover a recristalização das cadeias celulósicas (SASAKI; ADSCHIRI; ARAI, 2003).

Sasaki e colaboradores (2000) realizaram a solubilização e hidrólise da celulose utilizando água em condições sub e supercríticas. Neste estudo os autores obtiveram oligômeros de celulose, açúcares monoméricos e produtos de degradação. Em um estudo posterior, Sasaki e colaboradores (2003) conseguiram que a reação de hidrólise em água sub e supercrítica não fosse tão drástica. Dessa maneira, conseguiram reprecipitar e isolar um material rico em celulose II. Da mesma maneira, a reação de hidrólise usando ácido sulfúrico poderia ser uma alternativa, visto que ao mesmo tempo

que diminui o comprimento das cadeias celulósicas pela hidrólise das ligações glicosídicas, atua também na introdução de grupos sulfato que podem facilitar a estabilidade em suspensão da celulose.

Para testar esta proposição, os materiais celulósicos obtidos anteriormente no item “5.1.” foram submetidos a um processo de hidrólise utilizando uma solução de ácido sulfúrico concentrado. Cada reação de hidrólise foi realizada utilizando-se 10 g em massa seca das polpas branqueadas de casca e miolo. A esta massa adicionou-se gradualmente e simultaneamente 115 mL de água destilada e 240 g de ácido sulfúrico 96%. O processo de adição foi realizado sob agitação constante a 10°C por cerca de 40 minutos. Tomou-se o cuidado de sempre adicionar uma quantidade maior de água para que a concentração não fosse superior a desejada em nenhum momento do processo.

Após o processo de adição a suspensão foi aquecida a 45 °C e mantida sob agitação por 25 minutos. Depois deste tempo reacional, verificou-se que a solução se apresentava translúcida, sem a aparência turva característica na produção de celulose I. A solução foi então rapidamente diluída a um volume de cerca de 5L e resfriada a temperatura ambiente utilizando água gelada. Buscando facilitar a precipitação dos nanocristais de celulose II, adicionou-se pequenas quantidades de NaCl para que houvesse uma alteração na força iônica do meio e a consequente desestabilização da suspensão dos nanocristais. Cerca de 10 minutos após este procedimento observou-se que a solução se tornou turva, indicando a precipitação dos nanocristais.

A suspensão passou por um processo de centrifugação e lavagem para separar os nanocristais do grande volume de líquido. Neste processo a suspensão passou por 4 ciclos de centrifugação a 10000 RPM e 4°C por 15 minutos procedido da ressuspensão dos nanocristais utilizando água destilada em um aparelho Turrax. A suspensão final, já com um pH aproximadamente igual a 5, passou por um processo de diálise contra água destilada por 5 dias para a remoção de ácido sulfúrico residual.

Para garantir a ausência de partículas não coloidais, o material foi suspenso usando um ultrasonicador operado a 100 W em pulsos de 50% do tempo e filtrada em um filtro de náilon com abertura de 1µm. Uma alíquota da suspensão foi seca para determinar a concentração de partículas e o rendimento da reação.

As amostras de nanocristais de celulose foram caracterizadas por microscopia de força atômica (AFM), espalhamento de luz dinâmico (DLS), termogravimetria e difração de raios-x. Para a realização das análises de DLS e AFM, foram preparadas suspensões aproximadamente 0,001% em peso de nanocristais de celulose em água. As suspensões passaram por um processo de ultrasonicação por 3 minutos e 100W em pulsos de 50% do tempo antes de cada análise para garantir a menor agregação possível das nanopartículas.

O tamanho das nanopartículas foi estimado utilizando espalhamento de luz dinâmico (DLS) em um analisador de tamanho de partículas Vasco® (Cordouan Technologies). As medidas foram feitas usando o método dos cumulantes (método matemático de ajuste da distribuição para o cálculo do diâmetro hidrodinâmico e a polidispersividade) com 10 aquisições por análise. Esta técnica fornece o tamanho médio de partícula (Z_D) e o índice de polidispersividade (PDI). A análise de DLS utiliza a flutuação da intensidade da luz dispersa para calcular o diâmetro hidrodinâmico e não as dimensões reais da partícula. Assim, pode-se utilizar essas medidas somente em estudos comparativos.

As imagens de AFM foram obtidas em um microscópio Nanoscope IIIa (Veeco Instruments) trabalhando em modo de contato intermitente. Uma gota de cerca de 10 μ L da suspensão previamente preparadas foi depositada sobre um substrato de mica e seco em estufa a 50°C durante 2 horas.

Os padrões de difração de raios-x das amostras foram avaliados utilizando o mesmo aparelho e procedimento descrito no item “5.1.”.

Os termogramas foram obtidos utilizando o mesmo método da seção “6”. Para estas amostras utilizou-se amostras dos nanocristais de celulose II entre 10 e 20 mg maceradas em um almofariz e pistilo de ágata.

7.1.1. Resultados da produção de nanocristais de celulose II

Os nanocristais de celulose II foram produzidos através da solubilização total do material celulósico utilizando uma solução de ácido sulfúrico seguida da precipitação de nanocristais de

celulose. Neste processo ocorre a hidrólise parcial das cadeias de celulose, e tendo havido dissolução, espera-se que os nanocristais obtidos também tenham uma morfologia diferenciada dos nanocristais de celulose I. Se a solubilização da celulose foi total, com a precipitação das cadeias de celulose deve ocorrer a formação da celulose II uma vez que esta é a estrutura cristalina termodinamicamente mais estável.

Na figura 40 pode-se observar os resultados da análise de DLS. Pode-se observar pelos valores de PDI a homogeneidade ou heterogeneidade do material. Um valor de PDI igual a zero indicaria uma amostra totalmente monodispersa, enquanto que valores próximos de 1 indicariam uma distribuição de tamanhos larga, ou seja, um sistema polidisperso. Geralmente utiliza-se um valor de PDI de 0,2 para separar sistemas pouco dispersos de sistemas muito dispersos (ESPINO et al., 2014). Neste sentido verifica-se que ambos os sistemas estão praticamente no limiar de um sistema muito disperso.

Figura 40. Dispersão de tamanhos das amostras de celulose II de casca e miolo de cana-de-açúcar.

A análise da figura 40 revela que os nanocristais obtidos de casca possuem um raio hidrodinâmico menor do que os nanocristais de miolo. Contudo, observa-se que a distribuição de tamanhos concentra-se em partículas com diâmetros na região de 40 e 100 nm para casca e 70 a 200 nm para miolo, apesar de ambas terem um pequeno número de partículas acima de 500 nm. Estas partículas com tamanho muito superior provavelmente correspondem a aglomerados de nanocristais. Neste sentido verifica-se que a amostra de miolo tende a formar mais aglomerados o que poderia indicar que uma menor carga superficial nestes nanocristais.

A figura 41 mostra as imagens de AFM de nanocristais de celulose II produzidos a partir das frações de casca e do miolo. O tamanho e a forma dos nanocristais é muito diferente dos descritos para celulose I. Enquanto os nanocristais de celulose I possuem um formato acicular, os nanocristais de celulose II geralmente têm uma forma arredondada e menores dimensões. Analisando a figura 41 pode-se observar que para as suspensões preparadas existe uma distribuição de tamanhos e forma. Alguns nanocristais possuem tamanho similar a nanocristais de celulose I além de forma levemente acicular, no entanto a maioria é menor e arredondado, mostrados como pequenos círculos brancos.

Figura 41. Imagens de AFM de nanocristais de celulose II de casca e miolo de cana-de-açúcar.

Nas imagens de AFM para os nanocristais de casca observou-se que as partículas de formato acicular possuem até 50 nm de comprimento, enquanto a maioria das partículas mais arredondadas

está na faixa dos 15 a 25 nm. Já para os obtidos a partir de miolo verifica-se que as partículas de formato mais acicular possuem até 70 nm de comprimento, enquanto a maioria das partículas mais arredondadas está na faixa dos 20 a 30 nm. Estes valores estão de acordo com o resultado anterior de diâmetro hidrodinâmico, em termos de indicar qual amostra possui tamanho relativo maior. Contudo verifica-se que os tamanhos observados nas imagens de AFM são inferiores aos diâmetros hidrodinâmicos, visto que nestes se observa a partícula e as camadas de hidratação.

Para confirmar o arranjo cristalino dos nanocristais realizou-se a análise de difração de raios-X. Na figura 42 são apresentados os perfis de difração dos nanocristais em comparação com uma amostra de celulose microcristalina comercial de referência (celulose I). O padrão de difração dos nanocristais é completamente diferente do observado para celulose I e verifica-se que é consistente com a indexação de celulose II (BORYSIK; GARBARCZYK, 2003; FLAUZINO NETO et al., 2013; FRENCH, 2014).

Figura 42. Difratomogramas dos nanocristais de celulose II de casca e miolo e de uma celulose I padrão.

Na figura 43 observa-se os termogramas das amostras de nanocristal de celulose II em comparação com uma amostra de celulose I comercial. Verifica-se que com a hidrólise da celulose,

acompanhada da introdução de grupos sulfato na estrutura, houve a diminuição da estabilidade térmica para ambas as amostras. Como observado por Lin e Dufresne (2014), a presença de grupos sulfato na superfície dos nanocristais causa a diminuição da estabilidade térmica. Os autores mostram também que a diminuição da concentração destes grupos causa também um aumento da estabilidade térmica, em relação a amostra com maior quantidade de grupos sulfato. Considerando-se apenas esta informação, pode-se afirmar que os nanocristais obtidos da casca, por apresentarem menor estabilidade térmica, possuem maior carga de grupos sulfato quando comparado com os nanocristais obtidos a partir do miolo. Da mesma maneira, os nanocristais de celulose comercial teriam uma concentração de grupos sulfato intermediária aos observados para os dois nanocristais de celulose II. Esta conclusão concorda com os resultados da análise de DLS que revela a formação mais abundante de agregados entre os nanocristais obtidos da fração miolo.

Figura 43. Difratogramas dos nanocristais de celulose II de casca e miolo e de uma celulose I padrão.

Finalmente, pode-se observar na tabela 11 os resultados da análise elemental dos nanocristais de celulose II e de celulose I comercial. A análise desses resultados revela que os nanocristais de celulose II produzidos possuem um teor de enxofre superior ao da amostra de nanocristais de celulose comercial. Isto indica que a celulose nestes nanocristais possui maior grau de substituição quando comparados a amostra comercial. Na literatura existem nanocristais de celulose I com teores de

enxofre similares ao obtidos neste estudo (LIN; DUFRESNE, 2014). Considerando as massas atômicas para cada átomo e que cada unidade de açúcar na celulose (anidroglicose) possui 6 carbonos, pode-se calcular o número de unidades de anidroglicose para cada grupo sulfato, como mostrado na tabela 11. Esta estimativa considera que qualquer unidade de anidroglicose poderia ser substituída e não somente as superficiais. Contrariamente aos resultados observados pela análise de DLS, a análise dos resultados de análise elemental sugere que os nanocristais de casca seriam mais estáveis, visto que mais grupos sulfato na superfície produziriam nanocristais mais estáveis em suspensão

Tabela 11. Conteúdo de oxigênio, carbono e enxofre para os nanocristais de celulose II e nanocelulose comercial.

	C (%)	O (%)	S (%)	Anidroglicose/Sulfato
Nanocelulose comercial	39,39	49,87	1,11	15,8
Nanocristais de casca	37,86	51,19	1,28	13,2
Nanocristais de miolo	38,74	45,1	1,81	9,5

7.2. HIDRÓLISE DE CELULOSE COM ÁGUA SUBCRÍTICA

Os estudos da hidrólise de celulose em água subcrítica foram realizados em três etapas: a primeira consistiu em testes iniciais para determinar se o conceito era válido; a segunda consistiu em reações seguindo um planejamento experimental de hidrólise de celulose microcristalina; e a terceira consistiu na seleção de três condições do planejamento experimental e a realização destas com as polpas de miolo e casca de cana-de-açúcar.

Inicialmente, algumas reações teste foram realizadas para avaliar a hipótese da possibilidade de realizar a hidrólise da celulose utilizando água subcrítica e obter nanocristais de celulose. Para estes testes utilizou-se celulose microcristalina e uma amostra previamente mercerizada de polpa de fibra de cana-de-açúcar. Nestes utilizou-se condições relativamente drásticas de temperatura e pressão: temperaturas entre 150 e 200 °C e pressões entre 200 e 250 atm. Nestes testes, utilizou-se tempos de até 120 minutos.

Para isto, utilizou-se um reator de aço inoxidável de 100 mL em um equipamento de extração e reação STF-250 (Supercritical Fluid Technologies). Na figura 44 são mostrados o equipamento e o reator utilizados. Os testes foram realizados utilizando duas matérias primas celulósicas: uma polpa branqueada de bagaço de cana e uma celulose microcristalina comercial (Avicel® PH-105).

Figura 44. Equipamento para extração SFT-250 e reator utilizado para hidrólise com água subcrítica.

As reações foram realizadas em batelada, assim adicionou-se uma massa do material ao reator e o mesmo foi completado com água e fechado. A contagem do tempo reacional só foi considerada após o reator atingir a temperatura e pressão desejadas. Ao final do tempo reacional, além do desligamento do aquecimento, utilizou-se fluxo de ar para o auxílio do resfriamento do reator. O tempo para o reator atingir a temperatura e pressão desejadas foi de cerca de 25 minutos. Já o tempo de resfriamento para a abertura do reator foi de cerca de 30 minutos. O controle da pressão interna

do reator foi feito através da abertura de uma válvula restritora para a diminuição da pressão (com perda de pequeno volume de líquido) e da injeção de pequenos volumes de água para elevação da pressão, utilizando uma bomba para cromatógrafo líquido “Waters”.

Após o resfriamento e despressurização do reator, realizou-se a separação das frações sólida e líquida através de filtração em funil de placa sinterizada (previamente calcinado e tarado) de porosidade 10 a 15 μm . A fração sólida foi lavada com água destilada para remoção de açúcares e produtos de degradação. Confirmou-se que não houve a perda de material coloidal através de um teste de espalhamento de luz na fração líquida utilizando um feixe de laser. No caso da existência de material coloidal em suspensão se observaria o espalhamento de luz.

Ressuspendeu-se o sólido em água e estas suspensões foram filtradas em um filtro de náilon com aberturas de 1 μm para separar qualquer partícula sem tamanho coloidal. Com a intenção de remover açúcares residuais realizou-se um processo de diálise contra água por 5 dias. Uma pequena alíquota da suspensão foi separada para ser seca e determinar o rendimento reacional. Esta suspensão foi analisada por microscopia eletrônica de varredura por transmissão (STEM) em um equipamento FEI Inspect F50 com voltagem de aceleração de elétrons de 30 kV. Esta análise foi realizada visando a determinação da presença de partículas condizentes com nanocristais de celulose. As amostras foram diluídas e suspensas em água por um processo de ultrassonicação com ponteira por 5 minutos. Uma gota desta suspensão foi colocada em um porta amostras de cobre de grade (400 mesh) recoberta com filme de carbono. Para se obter boas imagens é necessário que exista um bom contraste da partícula. Diversos fatores contribuem para se ter um bom contraste, entre eles são a cristalinidade do material e o contraste pela presença de elementos químicos pesados. Com a finalidade de melhorar o contraste das amostras utilizou-se uma solução de acetato de uranila 2%.

Em um segundo momento, um estudo das condições de hidrólise de celulose utilizando água subcrítica foi realizado utilizando celulose microcristalina como matéria-prima. O estudo foi realizado utilizando-se um planejamento experimental 2² com réplicas no ponto central. Neste estudo utilizou-se a temperatura e pressão como fatores nos níveis 120 e 200 °C 80 e 200 atm, respectivamente, como

observado na figura 45. Utilizou-se um tempo reacional de 60 minutos para as reações do planejamento experimental. Utilizou-se 1 g de celulose microcristalina em cada reação. Os equipamentos e procedimento experimental utilizados foram os mesmos dos testes iniciais.

Figura 45. Planejamento experimental 2² e pontos escolhidos para a hidrólise com polpas de miolo e casca. Adaptado de NOVO et al., 2016.

Os nanocristais de celulose obtidos neste planejamento experimental foram caracterizados utilizando diferentes técnicas: espectroscopia no infravermelho (FTIR), ressonância magnética nuclear de carbono 13 de amostras no estado sólido (C^{13} RMN), alvura dos filmes, XRD, TGA, AFM e DLS. Além destas análises, para algumas amostras foram aplicadas técnicas adicionais: análise colorimétrica e análise elementar.

As análises de XRD, TGA, AFM e DLS foram realizadas utilizando os procedimentos já descritos em seções anteriores. Os espectros de infravermelho das amostras foram obtidos em um espectrómetro de infravermelho (Perkin-Elmer) utilizando pastilhas de KBr. As pastilhas foram preparadas com 1-2% em peso de nanocristais secos em KBr anidro. As análises foram realizadas entre 4000 e 600 cm^{-1} , com uma resolução de 1 cm^{-1} e acúmulo de 32 corridas. Os dados foram normalizados considerando o pico em 1110 cm^{-1} .

Para auxiliar na confirmação estrutural dos nanocristais a análise de C^{13} RMN foi realizada. Os espectros de ressonância foram obtidos em um espectrómetro AVANCE 400 (Bruker). Os espectros de

C^{13} RMN foram adquiridos a 298 K, com uma sonda de 4 milímetros operando a 100,13 MHz. Com a análise de C^{13} RMN também é possível calcular um índice cristalinidade, calculado pela equação 8. Nesta equação, compara-se as áreas do pico C4 correspondente às frações cristalina e amorfa. A região C4 do espectro apresenta dois picos, o primeiro com o deslocamento químico em 89 ppm correspondente a fração cristalina e o segundo com deslocamento químico em 84 ppm correspondente a fração amorfa (PARK et al., 2009). Nesta equação, a área do pico cristalino (A_c) integrada entre 86 e 92 ppm é dividida pela área total da região C4, integrada entre 79 e 92 ppm. Consequentemente, a área do pico amorfo (A_{am}) corresponde a integração entre 79 e 86 ppm (PARK et al., 2010; NOVO et al., 2015).

$$C_I^{RMN} = \frac{A_c}{A_c + A_{am}} \times 100 \quad \text{Equação 8}$$

A alvura dos filmes foi acessada através de observação da análise colorimétrica das amostras. A análise colorimétrica foi realizada utilizando um espectrofotômetro Elrepho (Lorentzen & Wettre) concebido para a análise de papel na indústria. Para esta análise, filmes das suspensões foram preparados e suas refletâncias a 457 nm foram medidas. Como algumas das amostras apresentaram filmes translúcidos utilizou-se um fundo opaco para todas as amostras. Assim, a alvura do material somente pode ser utilizada como comparação entre amostras e não como um valor absoluto.

Após o planejamento experimental, três condições foram escolhidas para realizar a hidrólise com água subcrítica das polpas branqueadas de casca e miolo de cana-de-açúcar produzidas anteriormente. As condições escolhidas foram: (1) 120°C com 200 atm; (2) 160°C com 140 atm; e (3) 200°C com 200 MPa. Na figura 45 as condições experimentais escolhidas estão indicadas em vermelho. Estas reações foram realizadas utilizando o mesmo procedimento descrito previamente.

Os resultados do planejamento experimental foram analisados utilizando o software Statistica 7.0. As respostas utilizadas na análise do planejamento experimental foram rendimento de nanocristais (Y), o comprimento (L), a largura (W), razão de aspecto (L/W), diâmetro hidrodinâmico

(Z_D), alvura (B), a temperatura média da degradação obtida pelo pico da análise térmica diferencial (DTG) e índice de cristalinidade (C_I^{XRD}). Um modelo e uma análise de significância do planejamento experimental foram desenvolvidos para cada resposta. A equação polinomial que descreve os modelos é dada pela equação 8, na qual R é a resposta desejada, a_0 , a_1 , a_2 , e a_3 são os coeficientes de regressão do modelo, T a temperatura em graus Celsius e P a pressão em atm.

$$R = a_0 + a_1P + a_2T + a_3PT \quad \text{Equação 8}$$

7.2.1. Resultados dos testes iniciais de hidrólise com água subcrítica de celulose

Comparando-se as massas finais com as massas iniciais destes testes, observou-se perdas de massa superiores a 50%. Logo, pode-se verificar que a utilização de água subcrítica tem o potencial de realizar a hidrólise de polissacarídeos, mesmo com materiais com alta cristalinidade como celulose microcristalina.

Após a reação de hidrólise foi possível observar a presença de um componente coloidal suspenso através da observação do espalhamento de um feixe de laser, como pode-se verificar na figura 46. Isto pode indicar a formação de nanocristais de celulose, neste caso, dispersos na fase líquida da reação.

Figura 46. Teste de hidrólise de celulose em reator com água pressurizado. a. material inicial; b. solução pós-hidrólise; c. solução após decantação (visão lateral); d. solução após decantação (visão superior); e. espalhamento de luz (visão lateral); f. espalhamento de luz (visão superior).

Na figura 46, observa-se que a suspensão é apenas parcialmente estável, visto que após um período de decantação de 12 horas, “c” e “d”, a fase líquida antes apresenta maior transparência do que logo após a hidrólise, figura 46 “b”. Verifica-se que mesmo após a decantação existe uma intensa difração do feixe de luz, figura 46 “e” e “f”, o que não acontece em água pura como exemplificado na figura 46 “e”. Desta maneira sabe-se da existência de uma suspensão coloidal na fase líquida, contudo, não é possível saber se o sólido resultante do processo tem características de NCC. Assim, ressuspendeu-se o sólido e obteve-se imagens de STEM. Na figura 47 observa-se uma imagem obtida por STEM em campo claro da suspensão coloidal de Avicel hidrolisada.

Figura 47. Microscopia eletrônica de varredura por transmissão de celulose Avicel® hidrolisada.

É possível observar na figura 47 a presença de estruturas aciculares com tamanhos variados, porém com comprimentos de até 100 nm e espessuras menores do que 15 nm. O nanocristal indicado pela seta indica uma estrutura com cerca de 95 nm de comprimento e cerca de 7 nm de espessura. Desta maneira, pode-se confirmar que o processo de hidrólise foi suficiente para produzir nanocristais a partir de celulose microcristalina. Verifica-se na figura 47 a tendência das estruturas coloidais de formar agregados.

Buscando verificar se o processo também poderia produzir nanocristais de celulose II como os obtidos no item “7.1.”, utilizou-se uma amostra de polpa celulósica de fibra de cana-de-açúcar mercerizada. Desta maneira, mesmo antes do processo de hidrólise a polpa celulósica já possuía uma estrutura cristalina de celulose II. Na figura 48 observa-se uma imagem obtida por STEM da polpa branqueada de bagaço de cana-de-açúcar composta principalmente de celulose do tipo II.

Figura 48. Microscopia eletrônica de varredura por transmissão de polpa branqueada de celulose II.

Na figura 48 verifica-se que em condições reacionais similares de hidrólise com água subcrítica é possível obter-se nanocristais de celulose II. Como os nanocristais obtidos via solubilização usando ácido sulfúrico verifica-se que as dimensões destas estruturas são muito menores. Similarmente, verifica-se que estes nanocristais também possuem tamanhos diferentes e também tendem a formar agregados.

7.2.2. Resultados do planejamento experimental 2² para a hidrólise de celulose microcristalina com água subcrítica

Os resultados aqui apresentados estão publicados em Novo e colaboradores (2015, 2016). Na figura 49 observa-se uma imagem de microscopia de varredura eletrônica ambiental da celulose

microcristalina utilizada como matéria-prima deste estudo. Verifica-se que a morfologia das partículas é muito variada. Apesar de comercialmente a amostra ser anunciada como possuindo um tamanho nominal de 20 μm , analisando a imagem pode-se estimar o tamanho médio das partículas de celulose microcristalina como sendo de $23,1 \pm 14,2 \mu\text{m}$ de comprimento e $13,9 \pm 9,0 \mu\text{m}$ de espessura.

Figura 49. Microscopia eletrônica de varredura ambiente da celulose microcristalina usada como matéria-prima.

Os rendimentos de nanocristal para as reações estudadas no planejamento experimental e as condições reacionais estão mostradas na tabela 12. A hidrólise da celulose microcristalina usando água subcrítica alcançou rendimentos de nanocristal (Y) entre 4 e 22%, dependendo da severidade da reação. É importante ressaltar que o valor “ Y ” não indica o rendimento gravimétrico da reação, visto que uma fração do material não hidrolisada foi separada na filtração com filtro de porosidade de 1 μm .

Tabela 12. Níveis e rendimento de nanocristais para as reações de hidrólise em água subcrítica.

	<i>T</i> (°C)	<i>P</i> (atm)	<i>Y</i> (%)
a	120	80	5,5
b	200	80	4,0
c	120	200	21,9
d	200	200	16,2
e	160	140	6,6
f	160	140	6,5

Os rendimentos de nanocristais observados nas condições experimentais estudados são similares a rendimentos de nanocristais apresentados na literatura e obtidos de diferentes matérias-primas celulósicas: 8 a 20% a partir de casca de soja (FLAUZINO NETO et al., 2013); 22,8% a partir de sementes de manga (HENRIQUE et al., 2013); e 4,5-6,5% de palha de arroz (LU; HSIEH, 2012). No entanto, Bondeson e colaboradores (2006) conseguiram produzir nanocristais de celulose a partir de celulose microcristalina com rendimentos de 30%, sob condições otimizadas.

7.2.2.1. Caracterização morfológica dos nanocristais

Os resultados da análise morfológica por DLS estão mostrados na tabela 13 e a distribuição de tamanhos das amostras na figura 50. Observando as distribuições de tamanhos e os valores de PDI, verifica-se que somente a amostra “c” apresentou uma distribuição de tamanhos homogênea. As outras amostras apresentaram valores de PDI que indicam alta dispersão de tamanhos. Comparando os diâmetros hidrodinâmicos verifica-se que temperaturas superiores tendem a produzir amostras com valores menores.

Tabela 13. Análise de DLS e morfologia para as reações de hidrólise em água subcrítica.

	T (°C)	P (atm)	$Z_{\text{médio}}$ (nm)	PDI	L (nm)	W (nm)	L/W
a	120	80	822	0,510	249 ± 163	62 ± 36	4,0
b	200	80	371	0,215	247 ± 93	51 ± 14	4,8
c	120	200	583	0,057	242 ± 98	55 ± 20	4,4
d	200	200	305	0,301	189 ± 68	40 ± 11	4,7
e	160	140	606	0,167	221 ± 78	47 ± 13	4,7
f	160	140	---	---	258 ± 95	46 ± 15	5,6

Figura 50. Distribuição de tamanhos para as reações de hidrólise em água subcrítica. a. 120°C e 80 atm. b. 200°C e 80 atm. c. 120°C e 200 atm. d. 200°C e 200 atm. e. 160°C e 140 atm.

Tendo em vista que a análise de difração de luz dinâmica não é uma medida da partícula, mas de conjuntos de partícula (ou agregados) e a camada de hidratação que as acompanham, pode-se levantar duas hipóteses para interpretar os valores de $Z_{\text{médio}}$ registrados: (i) temperaturas superiores produzem partículas menores; (ii) temperaturas superiores produzem menor quantidade de agregados de partículas. Neste sentido, uma análise que observe as partículas isoladamente pode dar mais informações sobre a origem da diferença observada.

Na figura 51 observa-se as imagens AFM dos materiais hidrolisados. Verifica-se que em todas as condições estudadas houve a formação de nanocristais de celulose. A partir destas imagens caracterizou-se morfologicamente os nanocristais formados. Estes resultados estão mostrados na tabela 13, juntamente com as condições reacionais correspondentes de cada amostra. Verifica-se que os resultados de comprimento (L) e de espessura (W) dos nanocristais são muito próximos entre as diferentes amostras. Uma vez que este processo não adiciona cargas à superfície (FRASCHINI et al., 2014), a variação dos tamanhos observada na análise de DLS provavelmente corresponde a formação de agregados.

Figura 51. Imagens de AFM das amostras de nanocristais de celulose obtidos via hidrólise com água subcrítica.

Pelas imagens de AFM, também se observa a presença de agregados, em algumas amostras mais evidentes do que em outras, no entanto sempre presente em algum nível. Comparando-se o diâmetro hidrodinâmico e as dimensões das partículas verifica-se que existe uma grande disparidade nos valores. Neste processo de hidrólise espera-se que exista uma carga superficial muito baixa, o que de fato se comprovou com uma medida de titulação condutimétrica. Desta maneira, não se espera que a camada de solvatação entorno do nanocristal seja elevada, visto que as interações solvente-partícula seriam de baixa magnitude (ARAKI et al., 1998, 1999, 2000; LIN; DUFRESNE, 2014). Logo, o valor observado de diâmetro hidrodinâmico provavelmente não corresponde a uma partícula solvatada e sim a um agregado de partículas.

É importante lembrar que o método de análise por AFM possui um problema intrínseco: o tamanho/formato da sonda limita o tamanho das partículas a serem observadas, como mostrado na figura 52. Desta forma, para a medição de nanocristais de celulose verifica-se que muitas vezes as dimensões dos nanocristais não são completamente precisas, como discutido por Lin e Dufresne (2014). Neste estudo, os autores comparam a altura e a espessura dos nanocristais e verificam que essas dimensões que deveriam ser similares, contudo quando estas dimensões são calculadas por AFM não são compatíveis.

Figura 52. Esquema da formação de imagem por AFM.

7.2.2.2. Caracterização química dos nanocristais

A presença de nanocristais após a reação de hidrólise da celulose com água subcrítica foi confirmada pelos resultados das seções anteriores. Contudo, com as caracterizações realizadas não é possível afirmar se de fato estes nanocristais são compostos de celulose e se esta celulose apresenta alguma modificação química. Um primeiro indício da ocorrência de alguma reação de modificação/degradação da celulose é a cor de algumas amostras após a reação. Na figura 53 pode-se observar filmes dos nanocristais. As amostras hidrolisadas em temperaturas de até 160°C apresentaram uma coloração próxima a inicial, enquanto as amostras hidrolisadas a 200°C apresentaram uma coloração marrom clara, como mostrada na figura 53.

Figura 53. Filmes dos nanocristais obtidos via hidrólise em água subcrítica.

Uma primeira análise de composição em termos de grupos funcionais foi realizada por espectroscopia no infravermelho (FTIR). Os espectros de infravermelho estão mostrados na figura 54. Observa-se que o padrão de absorbância das amostras é muito similar ao de uma amostra de celulose microcristalina. Nos espectros verifica-se a presença de picos característicos de celulose: em cerca de 3350 cm^{-1} um pico correspondente a estiramento de O-H em ligações de hidrogênio; em cerca de 2900 cm^{-1} o estiramento da ligação C-H; em 1640 cm^{-1} o estiramento da ligação O-H de água absorvida; em cerca de 1375 cm^{-1} a deformação angular da ligação C-H; um pico por volta de 1110 cm^{-1} devido ao estiramento assimétrico da ligação C-O-C; em cerca de 1060 cm^{-1} devido ao estiramento simétrico das ligações C-O (OH et al., 2005; ROJAS, 2013; NOVO et al., 2015). Esta elevada similaridade sugere que

durante o processo de hidrólise foi restrito ao rompimento de ligações glicosídicas e se outras degradações ocorreram estas foram em muito pequena proporção.

Figura 54. Espectros de FTIR de nanocristais “a” e “d” e celulose microcristalina.

Tang e colaboradores (2014) observaram a diminuição da intensidade dos picos característicos da celulose durante o processo de hidrólise de celulose para a formação de nanocristais. Os autores sugerem que esta observação se relaciona com processos oxidativos da celulose. Neste sentido, observando as curvas de FTIR, observa-se esta diminuição da intensidade relativa dos picos, sugerindo a ocorrência da oxidação da celulose. Contudo, apesar desta diminuição, a grande semelhança entre os espectros sugere que a estrutura molecular da celulose foi mantida durante todo o processo de hidrólise.

Outra análise que fornece informações a respeito da estrutura química dos nanocristais é a análise de ressonância magnética nuclear de carbono 13 (C^{13} RMN). Na figura 55 está representado uma unidade de celobiose e indicado a correspondência entre os deslocamentos químicos observados

e os correspondentes átomos de carbono. Novamente, verifica-se que não existem grandes diferenças entre os espectros de RMN da amostra de celulose microcristalina e a amostra de nanocristal obtida nas condições mais drásticas.

Figura 55. Espectros de C^{13} RMN de nanocristal “d” e celulose microcristalina.

Continuando a apresentação de resultados de caracterização, a tabela 14 apresenta os valores obtidos para o conteúdo de carbono e oxigênio dos nanocristais obtidos a partir da análise elementar da matéria-prima e da amostra de nanocristal obtida na condição experimental mais agressiva. A razão O:C foi obtida considerando as seguintes massas atômicas: MA_C 12,0107 u e MA_O 15,9994 u. A razão O:C revela um pequeno aumento no teor de oxigênio nos nanocristais em comparação com a celulose

microcristalina. Isto corrobora o processo de oxidação sugerido a partir da análise FTIR. Este aumento da razão O:C cresce com a despolimerização da celulose até um valor de 1 correspondendo a uma completa sacarificação da celulose (NOVO et al., 2016).

Tabela 14. Conteúdo de oxigênio e carbono obtidos por análise elementar. Adaptado de NOVO et al., 2016.

	C (%)	O (%)	Razão O:C
Celulose microcristalina	43,85	49,32	0,84
Amostra “d”	41,79	48,40	0,87

7.2.2.3. Caracterização de propriedades físicas e físico-químicas dos nanocristais

Dos filmes de nanocristais produzidos, obteve-se uma medida da alvura, mostradas na tabela 15. Estes valores foram registrados a partir da refletância em 457 nm em um espectro de refletância em comprimentos de onda no visível. Estes espectros estão mostrados na figura 56. Observa-se resultados que condizem com as observações iniciais da “cor” dos filmes, tendo basicamente dois grupos de amostras como observado na figura 56. Os valores de alvura das amostras “brancas” são muito próximos, com valores de aproximadamente 80% de refletância e os das amostras “marrons” também são muito similares, com valores entorno de 13% de refletância. As reações de hidrólise em temperaturas promovem uma hidrólise da celulose mais acentuada o que provavelmente permite uma produção maior de açúcares e produtos de degradação. Logo, a “cor” do material deve ser proveniente destes processos de degradação.

Tabela 15. Alvura, análise termogravimétrica e cristalinidade dos nanocristais produzidos por hidrólise em água subcrítica.

	T (°C)	P (atm)	A (%)	C_I^{XRD} (%)	C_I^{RMN} (%)	DTG (°C)
a	120	80	79,73	80,83	---	348,2
b	200	80	12,30	82,18	---	339,4
c	120	200	79,21	79,01	56	344,7
d	200	200	13,64	81,32	---	340,0
e	160	140	81,64	81,68	---	349,1
f	160	140	77,79	81,43	---	347,8
Avicel	---	----	----	80,00	55	340,2

Figura 56. Espectros de refletância no visível de filmes de nanocristal de celulose obtidos via hidrólise em água subcrítica.

Na figura 57 pode-se observar os difratogramas das amostras de nanocristais e da celulose microcristalina. Todas as amostras apresentam o mesmo padrão de difração, correspondente a celulose I, como descrito e discutido na seção “7.1.1.”. Verifica-se nesta figura que é difícil até a diferenciação entre as curvas para algumas amostras. Contudo, as intensidades do pico em 22,5 ° e do vale entorno de 18,0 ° variam entre as amostras. Logo, possivelmente observar-se-á diferenças nos valores de cristalinidade. Assim, na tabela 14 pode-se observar os valores de índice de cristalinidade obtidos por XRD.

Figura 57. Espectros de XRD dos nanocristais de celulose obtidos via hidrólise em água subcrítica e o material original.

Considerando o uso de nanocristais de celulose, obter nanocristais com índices de cristalinidade baixos indicariam um certo grau de degradação da estrutura cristalina da celulose. O uso do índice de cristalinidade obtida por XRD como parâmetro de comparação de um mesmo polimorfo depende em grande medida do equipamento, método e preparação das amostras (FRENCH; SANTIAGO CINTRÓN, 2013; FRENCH, 2014). Por conseguinte, considerando este estudo o matéria-prima utilizada, deve-se buscar condições experimentais que evitem ou minimizem a degradação da fração cristalina originalmente presentes nas amostras, mantendo-se os valores de cristalinidade próximos ou maiores a 80,0% (NOVO et al., 2015).

Observa-se que com exceção da amostra “c”, a cristalinidade de todos os nanocristais é pouco superior à do material celulósico original. Comparando estes resultados com o índice de cristalinidade obtido por C^{13} RMN, mostrados na tabela 15, verifica-se que estes são maiores, no entanto, este tipo de comportamento é normalmente observado na literatura (PARK et al., 2009, 2010). Na literatura, normalmente encontra-se valores de cristalinidade calculada usando RMN entre 55 e 65% tanto para celulose microcristalina quanto para nanocristais de celulose (JEOH et al., 2007; PARK et al., 2009, 2010; SACUI et al., 2014). Esta grande diferença de valores, pode ser explicada parcialmente pela

elevada presença de cadeias de celulose na superfície dos nanocristais, visto que nestes os desvios químicos que deveriam ser contabilizados como carbonos de região cristalina são contabilizados como carbonos de regiões amorfas (PARK et al., 2009, 2010).

A temperatura de início de degradação dos nanocristais foi determinada utilizando termogravimetria. Na figura 58 observa-se os termogramas dos nanocristais produzidos usando a hidrólise com água subcrítica, o material inicial e uma amostra comercial de nanocristais de celulose.

Figura 58. Termogramas dos nanocristais de celulose obtidos via hidrólise em água subcrítica, material original e nanocristal comercial.

Verifica-se na figura 58 que a temperatura de início de degradação dos nanocristais comerciais é muito inferior ao das demais amostras analisadas. As amostras de celulose microcristalina e dos nanocristais obtidos pelo tratamento com água subcrítica apresentam temperaturas de degradação na faixa de 340 – 348°C. A hidrólise com ácido sulfúrico produz nanocristais com uma resistência à temperatura muito mais baixa (MADRID; ABAD, 2015), como já discutido na seção “7.1.1.”. O comportamento térmico dos nanocristais sulfatados apresenta dois eventos de perda de massa um iniciando em cerca de 200 °C e um segundo iniciando em aproximadamente 300°C (LIN; DUFRESNE, 2014). Neste sentido, o processo de hidrólise com água subcrítica permite maior adequação do uso de

nanocristais de celulose em aplicações industriais, como por exemplo extrusão. Nesta figura é possível ver que a hidrólise em água subcrítica não promove alterações extensivas no início do evento principal de perda de massa em comparação com a matéria-prima.

7.2.2.4. Análise estatística do planejamento experimental

As respostas utilizadas neste planejamento foram: o rendimento de nanocristais (Y); o comprimento (L); a espessura (W); razão de aspecto (L/W); diâmetro hidrodinâmico (Z_D); alvura (B); a temperatura de degradação (DTG) e índice de cristalinidade (C_I^{XRD}). Os valores de cada resposta nas diferentes condições reacionais do planejamento estão indicados nas tabelas 11, 12 e 14. Utilizando estes valores modelos para cada resposta foram construídos. Na tabela 16 são mostrados o ajuste dos dados ao modelo e a significância de cada fator para os diferentes modelos. Para uma significância de 95% do fator para o modelo deve-se ter valores de p inferiores a 0,05. Observa-se nesta tabela valores de p elevados, ou seja, baixa significância do fator ou interação para o modelo. Desta maneira, para cada modelo o fator/interação com maior(es) valor(es) de p foi (ou foram) excluído(s) e um novo modelo gerado. Desta maneira, os valores de p são reduzidos, contudo o ajuste dos dados também é reduzido, como observado na parte inferior da tabela 16. Isto ocorre devido a uma característica inerente de modelos do tipo 2^2 : a baixa disponibilidade de efeitos e interações não fornecem a curvatura necessária para que o modelo se ajuste adequadamente aos dados (CALADO; MONTGOMERY, 2003; NOVO et al., 2016).

Tabela 16. Valores de p e R^2 para os modelos 2^2 de hidrólise com água subcrítica. Adaptado de NOVO et al., 2016.

Variável	Valores de p e R^2 antes da exclusão							
	Y	C_I	Z_D	L	W	L/W	B	DTG
T	0,4965	0,0931	0,0241	0,2948	0,1026	0,5204	0,1361	0,2676
P	0,0820	0,1556	0,1182	0,2384	0,1846	0,8526	0,9894	0,7748
$T \times P$	0,6782	0,5083	0,2724	0,3221	0,7013	0,7589	0,9760	0,6894
R^2	0,8532	0,8815	0,9609	0,7631	0,8615	0,2768	0,7464	0,5685

Variável	Valores de p e R^2 após a exclusão							
	Y	C_I	Z_D	L	W	L/W	B	DTG
T	0,4098	0,0476	0,0130	0,2948	0,0436	0,4182	0,0266	0,1671
P	0,0321	0,0978	0,1129	0,2314	0,1023	---	---	---
$T \times P$	---	---	---	---	---	0,6991	---	0,6198
R^2	0,8363	0,8437	0,9170	0,5616	0,8479	0,2607	0,7462	0,5455

Verifica-se na parte inferior da tabela 15 que a interação $T \times P$ pôde ser excluída na maioria dos modelos. Isto indica que para as condições de reação e a maior parte das respostas estudadas, temperatura e pressão podem ser ajustadas individualmente para alcançar uma resposta adequada. Na maioria dos modelos a temperatura é o fator com maior significância. No entanto, para o rendimento de nanocristais e na faixa de temperaturas estudadas, o fator com maior influência para o modelo é a pressão reacional.

Observando as significâncias do modelo de raio hidrodinâmico, a exclusão da interação $T \times P$ não aumentou os valores de p significativamente tendo somente reduzido o ajuste. Desta maneira, o modelo que melhor representa o comportamento é o modelo sem a exclusão da interação. Em contraste, para a resposta alvura a exclusão do parâmetro P e da interação $T \times P$ reduz-se consideravelmente o valor de p com pouca perda de ajuste.

Os modelos de L , L/W e DTG mostraram ajustes muito baixos aos dados, mesmo com a exclusão de fatores/interação. Isto indica que estes não explicam satisfatoriamente o comportamento do sistema no domínio experimental estudado. A baixa variação entre as respostas nestes modelos associado a condições reacionais diferenciadas é um dos fatores que podem explicar a falta de ajuste dos dados aos modelos. Outro fator, é o erro associado a medida de algumas das respostas, como por

exemplo o comprimento que é na realidade uma distribuição de tamanhos, mas só é contabilizado como um único valor médio na construção do modelo. Ademais, verifica-se que para muitos dos modelos o menor valor de p corresponde ao do coeficiente linear (a_0). Isto indica que os modelos gerados representam pequenas variações em torno de um valor central. Por estes motivos, os três modelos não foram considerados para análise posterior.

Os coeficientes para a construção dos modelos escolhidos estão apresentados na tabela 17, enquanto as superfícies de resposta são mostradas na figura 59.

Tabela 17. Coeficientes para os modelos 2^2 de hidrólise com água subcrítica. Adaptado de NOVO et al., 2016.

	Y	C_I	Z_D	W	B
a_0	$10,12 \pm 1,54$	$81,08 \pm 0,23$	$532,33 \pm 23,55$	$50,17 \pm 1,58$	$57,37 \pm 7,92$
a_1	$-3,60 \pm 3,77$	$1,83 \pm 0,56$	$-364,50 \pm 57,67$	$-13,00 \pm 3,87$	$-66,50 \pm 19,39$
a_2	$14,30 \pm 3,77$	$-1,34 \pm 0,56$	$-152,50 \pm 57,67$	$-9,00 \pm 3,87$	--
a_3	---	---	$86,50 \pm 57,67$	---	---

Figura 59. Superfícies potenciais dos modelos 2² de hidrólise com água subcrítica. Adaptado de NOVO et al., 2016

O sucesso do uso de água para a hidrólise de polissacarídeos a temperaturas semelhantes às consideradas neste estudo têm sido relatados na literatura. No entanto, nestes sistemas de baixa pressão observa-se um baixo potencial de promover a hidrólise da celulose tendo removido principalmente hemiceluloses (TUNC; VAN HEININGEN, 2008; MATSUSHITA et al., 2010; DRIEMEIER et al., 2011). Assim, o efeito da pressão pode ser teoricamente extrapolado para valores mais baixos do que os estudados, embora pressões intermédias ainda precisem ser estudadas com mais precisão.

Tendo em vista a produção de nanocristais, deve-se buscar rendimentos elevados. Desta maneira, verifica-se que é desejável o uso de pressões mais elevadas na hidrólise, como indicado pelo valor positivo do coeficiente a_2 na tabela 16 e o comportamento do rendimento mostrado na figura 59. Comparando os resultados de cristalinidade da figura 59 e a cristalinidade da matéria-prima, observa-se que a superfície de resposta do modelo de C_I^{XRD} revela ausência de degradação da estrutura cristalina em toda a gama de condições reacionais avaliadas. A superfície de resposta para as medições de alvura indica que amostras mais escuras são produzidas a temperaturas mais elevadas, como observado anteriormente na seção “7.2.2.2.”.

Ainda, é importante garantir a produção dos nanocristais com valores de Z_D compatíveis com o tamanho de nanopartículas (<1 μm). Observando a superfície potencial para esta resposta na figura 59 observa-se que baixas temperaturas e pressões tendem a produzir maiores respostas de diâmetro hidrodinâmico, ou seja, provavelmente o aumento de Z_D ocorre devido à mecanismos de agregação. Assim, temperaturas elevadas produzem menos agregados. Da mesma forma, mas com influência menos óbvia, as pressões mais altas também produzem menos agregados. No entanto, toda a faixa de valores obtidos na superfície de resposta se apresenta dentro da nanoescala.

7.2.3. Produção de nanocristais via água subcrítica de polpa de miolo e casca

Na tabela 18 pode-se observar os resultados de rendimento de nanocristal e de cristalinidade para cada condição reacional e matéria-prima empregadas neste estudo. Verifica-se que o rendimento

de nanocelulose das reações com polpa de miolo e casca de cana-de-açúcar foram todos inferiores a 5%. A presença de cerca de 20% de hemiceluloses nas matérias-primas é um fator que induz resultados inferiores, no entanto, isto por si só não explica os baixos rendimentos em comparação com a reação com a celulose microcristalina.

Tabela 18. Níveis e rendimento de nanocristais para as reações de hidrólise em água subcrítica de polpa de casca e miolo de cana-de-açúcar.

		T (°C)	P (atm)	Y (%)	P_{massa} (%)	C_I^{XRD} (%)
Casca	A	120	200	1,8	14,1	70,25
	B	160	140	0,5	59,9	69,00
	C	200	200	1,3	74,1	72,15
Miolo	D	120	200	2,5	18,8	72,25
	E	160	140	1,5	72,5	80,41
	F	200	200	4,1	89,4	73,20

Os valores de perdas de massa (P_{massa}) para o processo conduzido a 120°C indicam que o processo de hidrólise foi muito pouco efetivo para a celulose. A pequena perda de massa deve corresponder a solubilização (com ou sem hidrólise) da fração de hemiceluloses. O aumento da temperatura para 160°C tornou a hidrólise mais efetiva, mas deve ter se limitado às frações de hemiceluloses e celulose amorfa. As perdas de massa observadas a 200°C indicam maior eficiência das reações de hidrólise, entretanto os baixos rendimentos de nanocristais indicam que o processo foi muito pouco seletivo. As polpas branqueadas apresentam maiores quantidades de hemiceluloses e de celulose amorfa quanto comparado à celulose microcristalina empregada nos estudos iniciais. A presença de hemiceluloses, fortemente associadas à superfície da celulose parece ter exercido um papel protetor nas reações realizadas a temperaturas mais baixas e nas temperaturas mais elevadas, como já observado nos itens anteriores deste trabalho, o processo é pouco seletivo e a hidrólise leva preferencialmente à produção de açúcares (e oligômeros solúveis) em detrimento da produção de nanocristais. Nestas condições, o efeito da pressão foi sobrepujado pelo efeito (deletério) da

temperatura. Mesmo assim e da mesma maneira que observado na hidrólise de celulose microcristalina com água subcrítica, os dados da tabela 18 indicam que condições reacionais de maior pressão tendem a produzir maiores rendimentos de nanocristal.

Comparando os resultados de rendimento e perda de massa mostrados na tabela 18, verifica-se que a hidrólise do miolo obteve resultados superiores quando comparado com os resultados de casca.

Na figura 60 são mostradas as imagens de AFM de algumas condições reacionais. Nestas imagens ainda é possível observar a presença de agregados de nanocelulose. No entanto, a ausência de nanocristais isolados não permite a sua medição.

Figura 60. Imagens de AFM de nanocristais de polpa de casca e miolo de cana produzidos via hidrólise com água subcrítica.

Nas figuras 61 e 62 observa-se os padrões de difração de raios-X das amostras de nanocristais de polpa de casca e miolo produzidos via hidrólise em água subcrítica, respectivamente. Observa-se nestas figuras que todas as amostras mantiveram o padrão de difração correspondente a celulose I. A partir destes padrões os índices de cristalinidade das amostras foram calculados, mostrados na tabela 18. Nestas figuras também são mostrados a correspondência das condições reacionais e as amostras.

Figura 61. Difratogramas de raios-X de polpa de casca e das amostras de nanocristais obtidas via hidrólise em água subcrítica.

Figura 62. Difratogramas de raios-X de polpa de miolo e das amostras de nanocristais obtidas via hidrólise em água subcrítica.

Para as amostras de nanocristais de polpa de casca, observa-se que todas possuem praticamente um índice de cristalinidade de 70%. Apesar destas amostras apresentarem menor cristalinidade do que as amostras de nanocristais usuais (em torno de 80%), quando se compara estes valores com a cristalinidade do material original (64%) verifica-se que houve um aumento de no mínimo 5% nos índices de cristalinidade. Logo, apesar de ter se sugerido que o mecanismo de hidrólise principal seria o de cisão das unidades das extremidades, houve uma preferência de hidrólise da fração amorfa da celulose. O mesmo se observou nas amostras de nanocristal obtidas de miolo.

Nas figuras 63 e 64 observa-se as curvas de degradação térmica das amostras de nanocristal de polpa de casca e miolo, respectivamente.

Figura 63. Termograma das amostras de nanocristal de casca e da matéria-prima.

Figura 64. Termograma das amostras de nanocristal de miolo e da matéria-prima.

Observa-se que todas as amostras, com exceção da amostra “D”, tiveram um desempenho térmico pouco superior ao das matérias-primas. A presença de hemiceluloses nas matérias-primas é um fator que contribui para a menor resistência térmica destes materiais celulósicos (PASANGULAPATI et al., 2012; WERNER; POMMER; BROSTRÖM, 2014). Durante o processo de hidrólise, existem uma maior tendência de quebras de ligação na fração de hemiceluloses, devido a presença de ramificações nas cadeias polissacarídicas (GURGEL; PIMENTA; CURVELO, 2014). Neste sentido, a remoção da fração

residual de hemiceluloses promoveria um aumento da estabilidade térmica do material, como observado nas figuras 63 e 64 para a maioria dos nanocristais de celulose.

7.3. OBTENÇÃO DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE I VIA HIDRÓLISE COM ÁGUA/DIÓXIDO DE CARBONO EM CONDIÇÕES SUBCRÍTICAS

Similarmente a hidrólise de celulose em água subcrítica, um planejamento experimental do tipo 2² foi desenvolvido para avaliar as reações de hidrólise com água/dióxido de carbono em condições subcríticas. Utilizou-se os mesmos fatores e níveis do estudo realizado com água subcrítica.

As reações foram realizadas utilizando um procedimento semelhante ao descrito anteriormente. A principal diferença do procedimento de hidrólise com água subcrítica foi o uso de somente 70% do volume do reator com água e o restante completado com CO₂ líquido. Utilizou-se um cilindro de CO₂ líquido equipado com um tubo pescador, para garantir que não houvesse grandes quantidades de fase gasosa no reator. Desta forma, a pressão inicial do reator em cada reação foi de cerca de 70 atm. O controle de pressão interna do reator foi realizado da mesma maneira que na seção “7.2.”.

Após a despressurização do reator, as suspensões foram processadas seguindo as mesmos procedimentos descritos na seção “7.2.”. Estas reações foram realizadas utilizando como matéria-prima celulose microcristalina. As amostras de nanocristais de celulose foram caracterizadas por DLS, AFM, XRD, TGA e alvura. Ademais, algumas amostras ainda foram caracterizadas com FTIR, análise elementar e cromatografia de gases acoplada a espectrometria de massa do resíduo de pirólise (Pyr-GC-MS).

As análises de DLS, AFM, XRD, TGA, alvura, FTIR e análise elementar foram realizadas utilizando os mesmos equipamentos e métodos descritos anteriormente. Na análise de Pyr-GC-MS, pirolisa-se uma amostra e os gases desta são separados e identificados através do uso de cromatografia de gases acoplada a espectroscopia de massas. Esta análise foi realizada utilizando um pirolisador comercial

modelo Pyroprobe 5150 (CDS Analytical Inc.) e a identificação dos produtos de pirólise utilizando um instrumento de GC-MS 6890 GC/5973 MSD (Agilent Techs. Inc.). Para estas análises, amostras de 1 mg foram pirolisadas em um cadinho de quartzo entre dois pedaços de lã mineral a 900 °C durante 15 segundos, com uma velocidade de aquecimento de 20 °C.ms⁻¹ e com a interface mantida a 300 °C. Utilizou-se um fluxo de gás hélio de para promover o expurgo dos gases da pirólise da interface de pirólise para o injetor do cromatógrafo sob condições inertes. Utilizou-se uma coluna capilar Agilent 19091S-433 HP-5MS (30 m x 250 µm x 0,25 µm) e gás de transporte hélio com fluxo de 3 mL.min⁻¹ com razão do “Split” de 1:50. Os espectros de massa obtidos foram comparados com os espectros de massa da Biblioteca do Instituto Nacional de Padrões norte americano (“National Institute of Standards Library” - NIST).

7.3.1. Resultados do planejamento experimental 2² para hidrólise com água subcrítica associada com CO₂ líquido

Os resultados deste planejamento serão mostrados em duas seções: uma mostrando as caracterizações e interpretações das mesmas e uma segunda mostrando os resultados estatísticos dos modelos gerados.

7.3.1.1. Caracterizações dos nanocristais de celulose produzidos

Na tabela 19 pode-se observar os níveis e resultados das caracterizações dos nanocristais produzidos. Comparando os rendimentos de nanocristal deste processo com a hidrólise sem a associação com CO₂ líquido, observa-se que as variáveis *T* e *P* mostram diferentes comportamentos quando na presença de CO₂ líquido. Os rendimentos da reação usando CO₂ na menor pressão (80 atm) foram superiores quando comparados com a reação sem o uso de CO₂ (item “7.2.2.”) tendo um aumento de 2,5 vezes a 200°C e de 3 vezes a 80°C. No ponto central, quando realiza-se a mesma

comparação com o processo conduzido sem CO₂ observa-se que os valores obtidos foram de mesma ordem de grandeza. As maiores diferenças entre o processo com e sem CO₂ foram observadas com o uso de 200 atm de pressão. O rendimento obtido a 120°C decresceu 12 vezes (de 21,9% para 1,8%) quando o processo foi conduzido na presença de CO₂. Por outro lado, na temperatura de 200°C nesta mesma pressão, o rendimento sofreu um acréscimo de 3 unidades percentuais (de 16,2% para 19,5%). Este comportamento pode ser associado ao efeito da catálise ácida nas reações de hidrólise, uma vez que a dissolução parcial do CO₂ em água leva a formação de ácido carbônico. As diferenças observadas seriam assim consequência do aumento da reatividade associado à redução da seletividade do processo de hidrólise. Lu e colaboradores (2013) estudaram os coeficientes de difusão de CO₂ em água variando a temperatura e a pressão e observaram que com o aumento da temperatura o coeficiente de difusão também aumentava. Os autores observaram, contudo, um comportamento oposto para o coeficiente de difusão do CO₂ em água: com o aumento da pressão observaram um decréscimo no coeficiente de difusão. Entretanto, Lu e colaboradores (2013) também afirmam que a contribuição da temperatura para o coeficiente de difusão é maior do que a contribuição da pressão. Este comportamento justifica os resultados observados nas reações à 200 atm: com a elevada pressão ter-se-ia uma difusão de CO₂ menor e, portanto, um menor efeito catalítico, porém com o aumento da temperatura o efeito da pressão passa a ser sobrepujado e observa-se um aumento no rendimento. Assim, indica provavelmente que as baixas pressões de CO₂ atuaria como um catalisador enquanto as pressões mais elevadas como um solvente.

Tabela 19. Níveis e resultados das caracterizações de nanocristais para as reações de hidrólise com água/dióxido de carbono em condições subcríticas.

	T (°C)	P (atm)	Y (%)	$Z_{\text{médio}}$ (nm)	PDI	A (%)	C_f^{XRD} (%)	L (nm)	W (nm)	L/W
a'	120	80	17,3	612	0,0990	62,28	81,62	201 ± 99	32 ± 8	6,3
b'	200	80	10,2	257	0,2000	2,86	70,96	149 ± 72	35 ± 13	4,3
c'	120	200	1,8	645	0,1050	85,51	81,1	167 ± 62	34 ± 9	4,9
d'	200	200	19,5	423	0,1750	12,78	82,12	140 ± 59	25 ± 6	5,6
e'	160	140	5,4	504	0,0560	63,7	83,13	200 ± 78	38 ± 11	5,3
f'	160	140	9,0	479	0,0330	72,96	81,48	224 ± 67	35 ± 10	6,4

Na figura 65 observa-se as distribuições de tamanhos de diâmetros hidrodinâmicos os nanocristais em suspensão. Com exceção das amostras “b” e “d”, verifica-se que as distribuições são muito similares, tendo maior abundância em torno de 500 nm. A distribuição da amostra “d” também possui uma distribuição similar as anteriores, contudo a abundância principal desta está centrado em um valor inferior. Já para a amostra “b”, verifica-se que a distribuição de tamanhos tem uma aparência completamente diferente, sendo heterogênea e exibindo um padrão bimodal. Contudo, observando-se os valores de PDI, verifica-se que todas as amostras poderiam ser consideradas como sendo monodispersas. Analisando os valores de diâmetro hidrodinâmico, observa-se que o menor valor ocorre no ponto de maior temperatura e menor pressão. Comparando os resultados na mesma pressão, observa-se que novamente a reação em temperaturas maiores geram menores diâmetros hidrodinâmicos. Da mesma maneira que discutido na seção “7.2.2.1.” estes resultados podem ter duas interpretações: (i) partículas com tamanho menor; (ii) suspensões mais estáveis, com menor formação de agregados.

Figura 65. Distribuição de diâmetros hidrodinâmicos dos nanocristais obtidos via hidrólise com água/dióxido de carbono em condições subcríticas. a'. 120°C e 80 atm. b'. 200°C e 80 atm. c'. 120°C e 200 atm. d'. 200°C e 200 atm. e'. 160°C e 140 atm. f'. 160°C e 140 atm.

Buscando identificar qual interpretação é a mais adequada para os valores de $Z_{\text{médio}}$, obteve-se as dimensões dos nanocristais, a partir das imagens de AFM mostradas na figura 66. De modo geral,

observa-se dimensões menores do que na hidrólise sem o uso de CO₂ líquido. Os valores de espessura obtidos possuem pouca variação, com exceção da amostra “d”, contudo, pelos valores de comprimento observa-se que pressões maiores tendem a formar nanocristais menores ao contrário do demonstrado pelos resultados de DLS. Desta maneira, os resultados de DLS e AFM indicam que pressões menores produzem nanocristais maiores e com menor tendência de agregação. Contudo, observa-se também que a pressão tem um efeito elevado no tamanho dos nanocristais, quando compara-se o comprimento em condições de mesma pressão: o aumento da temperatura produz perdas maiores no tamanho dos nanocristais, quando comparada com o aumento da pressão. Finalmente, observa-se que no espaço amostral das reações com o uso de CO₂ existe maior variação dos resultados de razão de aspecto, tendo uma variação entre aproximadamente 4,5 e 6,5, sendo que o melhor resultado foi obtido na pressão de 80 atm e 120°C. Estes nanocristais apresentam valores similares aos menores resultados de razão de aspecto de nanocristais produzidos via hidrólise com ácido sulfúrico (HABIBI; LUCIA; ROJAS, 2010), contudo ainda são muito inferiores aos resultados para nanocristais de tunicatos, que chegam a cerca de 150 (SACUI et al., 2014).

Figura 66. Imagens de AFM dos nanocristais obtidos via hidrólise com água/dióxido de carbono em condições subcríticas.

Na figura 67 são mostrados as curvas de difração de raios-X das amostras de nanocristais. Observa-se pela figura 67 que os nanocristais obtidos via hidrólise com água subcrítica associada com CO₂ líquido mantiveram a característica cristalina de celulose do tipo I. A partir destes difratogramas, e usando o mesmo procedimento anterior, obteve-se os valores de índice de cristalinidade, mostrados na tabela 18. Verifica-se que com exceção da amostra “b'” houve um aumento nos índices de cristalinidade para valores acima de 81%. O baixo índice de cristalinidade da amostra “b'” sugere uma degradação da celulose superior do material celulósico, a ponto de afetar a estrutura cristalina da celulose. Contudo pela ausência de celulose II conclui-se que não houve a solubilização completa da celulose.

Figura 67. Difratogramas dos nanocristais obtidos via hidrólise com água/dióxido de carbono em condições subcríticas.

Os comportamentos das amostras quanto à degradação térmica são mostrados na figura 68. Para todas as amostras observa-se que houve um pequeno aumento no início da principal perda de massa ao entorno de 300°C. Para as amostras “b'” e “d'”, observa-se um resíduo após 550 °C maior do que o observado para a matéria-prima e do que as demais amostras. Contudo, após o aquecimento a 900°C por 20 minutos observou-se uma massa residual na faixa esperada para a presença de cinzas.

Estas amostras também apresentaram os menores valores de alvura, como observado na tabela 19. Este comportamento pode estar associado a um processo de carbonização dos nanocristais. Estudos objetivando a obtenção de material carbonizados por diversos processos observam o mesmo comportamento de “resistência” à perda de massa, para a queima do material (KIM et al., 2001; KANG et al., 2012; PROTÁSIO et al., 2013). Kang e colaboradores (2012) utilizaram as diferentes frações químicas de um material lignocelulósico e um processo hidrotérmico a elevadas temperaturas (acima de 225 °C) para obter materiais carbonizados. Neste mesmo estudo, observa-se que a extensão da reação foi tão elevada que o perfil de degradação térmica característico dos materiais foi perdido. Isto sugere que para as amostras de nanocristais o material foi parcialmente carbonizado.

Figura 68. Termogramas dos nanocristais obtidos via hidrólise com água/dióxido de carbono em condições subcríticas.

Buscando obter mais informações sobre características estruturais dos nanocristais obtidos, e principalmente dos nanocristais com caracterizações que indicam degradação (“b” e “d”), realizou-se também análises espectroscópicas (FT-IR e NMR), análise elementar e pirólise acompanhada de espectrometria de massas.

Na figura 69 observa-se os espectros no infravermelho das amostras “b” e “d” e da matéria-prima (celulose microcristalina). Comparando-se a amostra “d” com a matéria-prima, verifica-se que

ambos possuem um espectro de absorção no infravermelho muito similar. Contudo, quando se observa a amostra “b” verifica-se a aparição de um pico ao redor de 1710 cm^{-1} , como mostrado em detalhe na figura 69, indicando a presença de grupos carbonila. A absorção no infravermelho em comprimentos de onda entre 1700 e 1720 cm^{-1} é característica de carbonilas de aldeídos, cetonas e em ácidos carboxílicos (COATES, 2006; NEUMAN, 2013). Neste sentido, a reação na presença de CO_2 , além da hidrólise, promove também oxidação parcial da celulose.

Figura 69. Espectros de FTIR de nanocristais obtidos via hidrólise com água/dióxido de carbono em condições subcríticas.

Outra análise que traz informações quanto a estrutura química dos nanocristais é a análise de ^{13}C RMN, cujos espectros estão mostrados na figura 70. Observando os picos principais nas três amostras, verifica-se que todas possuem picos de carbonos com ambientes químicos obedecendo o mesmo padrão correspondente ao de celulose (figura 55 da seção “7.2.2.2.”). Contudo, observando a curva para a amostra “b” verifica-se a presença de bandas e pequenos desvios da linha de base em ambientes químicos na região de 20 a 50 ppm (com blindagem elevada), 120 a 150 ppm e 205 a 215

ppm e acima de 110 ppm (baixa blindagem). Estes sinais sugerem a presença de carbonos saturados não oxigenados, carbonos aromáticos e grupos carbonila, respectivamente.

Figura 70. Espectros de ^{13}C RMN de nanocristais obtidos via hidrólise com água/dióxido de carbono em condições subcríticas.

Na tabela 20 são mostrados os resultados de análise elemental para amostras de nanocristal produzidas via hidrólise com água/dióxido de carbono em condições subcríticas. Como discutido anteriormente, a razão O:C para a celulose deve variar entre 0,83 ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$)_n e 1 ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6$). Neste sentido, observa-se que para as amostras “a” e “d”, o valor da razão O:C é compatível com o processo

de despolimerização parcial (hidrólise) da amostra de celulose. Entretanto para a amostra “b” verifica-se que houve uma grande diminuição na razão O:C, atingindo valores incompatíveis com o processo exclusivo de hidrólise e oxidação. Neste sentido processos de desidratação promoveriam a diminuição da porcentagem relativa de oxigênio em relação a porcentagem de carbonos. Contrariamente, somente a incorporação de CO₂ no material traria um comportamento contrário, elevando a razão O:C. Logo, verifica-se que muito provavelmente ambos os processos ocorreram, levando em conta o resultado de FTIR e ¹³C RMN.

Tabela 20. Análise elemental dos nanocristais produzidos via hidrólise com água/dióxido de carbono em condições subcríticas e matéria-prima.

	C (%)	O (%)	Razão O:C
Avicel	43,85	49,32	0,84
a'	41,61	49,08	0,89
b'	49,37	41,30	0,63
d'	41,77	48,89	0,88

Por fim, a análise de Pyr-GC-MS, realizada para as amostras de celulose microcristalina, nanocristais obtidos neste trabalho e comercial foi realizada e os resultados são apresentados na figura 71. A identificação de todos os picos via MS é mostrada no apêndice A. De modo geral, a interpretação dos dados de Pyr-GC-MS é muito complexa visto que se tratam de identificar e analisar moléculas obtidas pela pirólise do material. Desta maneira a melhor maneira de analisar este tipo de informação é fazê-lo de maneira comparativa, verificando diferenças entre os cromatogramas. Analisando a figura 71, a primeira coisa que é possível observar é a presença do pico “1” somente no cromatograma correspondente a nanocelulose comercial. De fato, isto era esperado uma vez que este pico é devido à produção de dióxido de enxofre, assim somente a amostra hidrolisada com ácido sulfúrico poderia produzi-lo. Uma segunda observação é a observação do pico correspondente a levoglucosana (pico 36), observado para a amostra de celulose original. Para esta, ocorre um pico muito intenso, no entanto, para todas a celulosas hidrolisadas este pico é inibido. Dobeles e colaboradores (1999)

mostraram que para processos de pirólise em condições ácidas ocorre preferencialmente a formação de levoglucosenona (pico 32) em vez levoglucosana. Lu e colaboradores (2011) mostraram também que tempos mais longos tendem a aumentar o rendimento de formação de levoglucosana. No processo de pirólise de celulose, existe a tendência de produzir levoglucosenona, contudo este composto é termicamente pouco estável e pode se decompor em compostos mais simples como acetaldeído, furfural, metil-furfural e 5-metil-3-ciclopenteno-1,2-di-ona (DOBELE et al., 1999). A levoglucosenona é produzida através de processos de desidratação da levoglucosana (DOBELE et al., 1999). Assim, verifica-se que nas amostras que possuem algum grau de oxidação adicional (nanocristal comercial e amostra “b”) tendem a possuir o pico 32. Para as demais amostras a ausência do pico 36 é provavelmente devido a decomposição térmica de qualquer levoglucosana produzida, visto que os nanocristais possuem menores graus de polimerização, que são diretamente ligados aos rendimentos de levoglucosana (WANG et al., 2012a).

Figura 71. Cromatogramas de Pyr-GC-MS de nanocristais obtidos via hidrólise com água/dióxido de carbono em condições subcríticas.

7.3.1.2. Modelos gerados para as respostas do planejamento experimental

As respostas utilizadas neste planejamento foram: o rendimento de nanocristais (Y); o comprimento (L); a espessura (W); razão de aspecto (L/W); diâmetro hidrodinâmico (Z_D); alvura (A); e índice de cristalinidade (C_I^{XRD}). Os valores de cada resposta nas diferentes condições reacionais do planejamento estão mostrados na tabela 21. Utilizando estes valores, modelos para cada resposta foram construídos. Na tabela 21 são mostrados o ajuste dos dados ao modelo e a significância de cada

fator para os diferentes modelos. Da mesma maneira que no tratamento da seção “7.2.”, buscando melhorar a interpretação dos resultados, removeu-se o fator ou interação com menor valor de p e gerou-se novos modelos, também mostrados na tabela 21.

Tabela 21. Valores de p e R^2 para os modelos 2^2 de hidrólise com água/dióxido de carbono em condições subcríticas.

Variável	Valores de p e R^2 antes da exclusão						
	Y	C_I	Z_D	L	W	L/W	A
T	0,4679	0,2341	0,0023	0,4350	0,5616	0,4590	0,1021
P	0,7066	0,2040	0,0188	0,6508	0,4548	0,9872	0,5445
$T \times P$	0,1426	0,1780	0,0406	0,7882	0,3017	0,2060	0,7987
R^2	0,7656	0,8395	0,9961	0,3956	0,6172	0,6795	0,8170
Variável	Valores de p e R^2 após a exclusão						
	Y	C_I	Z_D	L	W	L/W	A
T	0,3745	---	---	0,3303	---	0,3464	0,0406
P	---	0,2393	---	0,5729	0,3859	---	0,4492
$T \times P$	0,0702	0,2063	---	---	0,2262	0,1087	---
R^2	0,7435	0,6118	---	0,3673	0,5261	0,6795	0,8093

Observa-se que para a resposta de rendimento de nanocristais, mesmo após a remoção do fator pressão os valores de p ainda são superiores a 0,05. Contudo, especialmente para a interação entre temperatura e pressão, observa-se que este seria significativo para o modelo com pouco menos de 93% de variância. O modelo com a remoção do fator pressão mostrou ter um ajuste dos dados razoável, porém não muito elevado. Desta maneira optou-se por manter esta resposta. O fato da interação possuir a maior significância para o modelo indica que não é possível modificar independentemente os níveis dos fatores para buscar uma resposta.

Para a resposta de diâmetro hidrodinâmico, observa-se que o primeiro modelo gerado já possui todos os fatores e interação significantes. Este modelo possui um ajuste muito elevado, indicando ser um modelo que reproduz a realidade com um bom grau de exatidão. Neste sentido seria possível utilizar esta resposta como um guia para buscar condições com baixo número agregados.

Verifica-se também que mesmo em condições intermediárias pode-se obter valores similares aos melhores resultados da hidrólise com água subcrítica.

Já para o modelo gerado para a resposta alvura, com a exclusão da interação $T \times P$, obteve-se uma pequena diminuição do ajuste contudo o modelo passou a ter o fator temperatura como significativo. Para as demais respostas observa-se que mesmo com a exclusão de fator ou interação os valores de p não diminuíram de modo significativo. Isto juntamente com os baixos valores de ajuste indicam que estes modelos não representam bem os dados reais e, portanto, não devem ser usados.

Os coeficientes para a construção dos modelos escolhidos estão apresentados na tabela 22, enquanto as superfícies de resposta são mostradas na figura 72.

Tabela 22. Coeficientes para os modelos 2^2 de hidrólise com água/dióxido de carbono em condições subcríticas.

	Y	Z_D	B
a_0	$10,87 \pm 1,69$	$486,67 \pm 5,64$	$50,01 \pm 7,79$
a_1	$2,15 \pm 2,06$	$-114,25 \pm 6,92$	$-33,04 \pm 9,54$
a_2	---	$49,75 \pm 6,92$	$8,29 \pm 9,54$
a_3	$5,70 \pm 2,06$	$33,25 \pm 6,92$	---

Figura 72. Superfícies potenciais dos modelos 2^2 de hidrólise com água/dióxido de carbono em condições subcríticas.

Para observar as superfícies de potencial é necessário estabelecer quais parâmetros são desejáveis: (i) a obtenção de quantidades elevadas de nanocristal; (ii) nanocristais com maior tamanho; (iii) suspensões mais estáveis; e (iv) devendo evitar alvuras muito baixas, uma vez que estas estão ligadas maiores degradações dos nanocristais. Tendo em vista estes parâmetros, verifica-se que para a superfície de potencial de rendimento de nanocristais deve-se buscar utilizar temperaturas e pressões mais elevadas. Para a superfície de diâmetro hidrodinâmico deve-se buscar diâmetros médios, visto que esta condição associaria tamanhos maiores e suspensões mais estáveis. Assim, nesta superfície deve-se utilizar temperaturas médias e pressões médias ou elevadas. Finalmente, para a

superfície de alvura deve-se evitar as reações em temperaturas elevadas, em especial na condição de menor pressão.

Assim, considerando todas as superfícies potenciais, e os valores adotados de pressão e temperatura, a condição que produz nanocristais dentro dos padrões desejados são condições de temperatura intermediárias associadas a condições de pressão intermediárias ou pouco mais elevadas.

7.4. CONCLUSÕES PARCIAIS

Verificou-se que, utilizando um meio fortemente ácido (H_2SO_4 65%) para a reação de obtenção de nanocristais de celulose, é possível além de hidrolisar a celulose promover uma completa solubilização das cadeias polissacarídicas. Assim, com a mudança da concentração de ácido associada a mudanças na força iônica do meio, promoveu-se a reprecipitação de nanocristais de celulose II. Observou-se que as características destes nanocristais são distintas dos nanocristais de celulose I, sendo nanocristais com menores dimensões e formato menos acicular. Apesar disto, é necessário ainda buscar aplicações para estes nanocristais de celulose.

Verificou-se que a hidrólise da celulose para a obtenção de nanocristais de celulose I pode ser promovida utilizando-se somente água em sistemas com pressões elevadas e temperaturas acima de 100°C . Em comparação com o processo clássico de obtenção de nanocristais de celulose, verificou-se que este método, além de permitir rendimentos comparáveis, gera menores quantidades de resíduos. Desta maneira, este processo inovador e sustentável pode permitir a viabilização econômica da produção de nanocristais de celulose I.

De maneira similar, verificou-se que a utilização de CO_2 líquido em associação à água subcrítica também promove a hidrólise da celulose e obtenção de nanocristais de celulose. Os nanocristais obtidos por este processo apresentaram características diferenciadas do método utilizando somente água subcrítica, chegando a até promover alterações no espectro de FTIR da celulose.

8. CONCLUSÕES

Tendo em vista que os objetivos gerais do trabalho são de avaliar e aplicar metodologias e processos alternativos aos atualmente utilizados na indústria de açúcar e etanol, verificou-se que produtos diferenciados puderam ser obtidos a partir de cana-de-açúcar. Verificou-se também que processos já estabelecidos de outras indústrias também podem ser aplicados à matéria-prima lignocelulósica de cana-de-açúcar.

A primeira etapa sugerida como possível alternativa para o processamento da cana-de-açúcar é a separação física das frações casca e miolo, visto que estes possuem características celulares muito heterogêneas. Assim, pode-se obter dois materiais lignocelulósicos diferenciados para as etapas posteriores.

Verificou-se que, a baixas temperaturas, a degradação da sacarose a produtos não fermentáveis pode ser menor do que 5% para a reação de hidrólise em meio neutro. Observou-se também que o aumento da temperatura e do tempo reacionais provocam maior formação de produtos de degradação, diminuindo a porcentagem de conservação de monômeros de açúcar. Contudo, também verificou-se que, nas condições estudadas, as perdas de massa correspondente a massa de hemiceluloses também ficaram na faixa dos 5%, o que sugere que nestas condições o processo não seria economicamente viável. Neste sentido, verificou-se que o uso de um catalisador ácido permite que a reação ocorra mais rapidamente numa mesma temperatura, sem uma diminuição muito grande da conservação de açúcares fermentáveis. Contudo para a aplicação desta tecnologia em termos práticos, ainda é necessário o desenvolvimento tanto do processo fermentativo quanto do processo de extração, para que o consumo de açúcares fermentáveis seja diminuído e permita a fermentação conjunta dos açúcares C5 e C6.

Utilizando processos similares aos usados atualmente na indústria de papel e celulose, obteve-se papeis de ambas as frações físicas da cana-de-açúcar. Verificou-se que os dois materiais possuem características mecânicas muito diferenciadas, porém comparáveis a produtos de outros estudos na

literatura. Isto indica que de fato a separação inicial permite uma maior variabilidade de produtos obtidos da cana-de-açúcar.

Obteve-se celulose nanofibrilada de ambas as frações. Verificou-se que o processamento igual de ambas as frações físicas da cana-de-açúcar resulta em celulosas nanofibriladas com características diferentes. Contudo, ainda se vê necessário estudar o processo principalmente para a fração de casca, visto que aparentemente houve um aumento da fibrilação, porém esta não foi completa.

Verificou-se que o processo de hidrólise com ácido sulfúrico pode gerar uma completa solubilização do material. Observou-se também que seria possível precipitar nanocristais de celulose II. Estes nanomateriais possuem características distintas dos materiais de celulose I, assim ainda é necessário verificar as possibilidades de aplicação destes nanocristais.

Desenvolveu-se satisfatoriamente o processo alternativo e verde de produção de nanocristais de celulose via hidrólise com água subcrítica. Este processo levou a rendimentos comparáveis aos obtidos em estudos da literatura, contudo os nanocristais produzidos por esta via possuem resistência térmica muito superior à dos nanocristais produzidos pela via clássica. Desta maneira, verifica-se que este processo pode tornar a produção de nanocristais de celulose I economicamente viável.

Similarmente, verificou-se que é possível utilizar água subcrítica associada a CO₂ líquido para a produção de nanocristais de celulose I. Neste processo verificou-se que a atuação do CO₂ é muito importante, assim variando as condições reacionais pode-se evitar a degradação dos nanocristais promovendo uma rota alternativa para a produção dos mesmos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDUL KHALIL, H. P. S.; 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.

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

ABE, K.; YANO, H. Comparison of the characteristics of cellulose microfibril aggregates of wood, rice straw and potato tuber. **Cellulose**, v. 16, n. 6, p. 1017–1023, 2009.

ABE, K.; YANO, H. Comparison of the characteristics of cellulose microfibril aggregates isolated from fiber and parenchyma cells of Moso bamboo (*Phyllostachys pubescens*). **Cellulose**, v. 17, n. 2, p. 271–277, 2010.

ABRIL, D.; MEDINA, M.; ABRIL, A. Sugar cane bagasse prehydrolysis using hot water. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 29, n. 1, p. 31–38, 2012.

AGARWAL, U. P.; REINER, R. R.; RALPH, S. A. Estimation of cellulose crystallinity of lignocelluloses using near-IR FT-Raman spectroscopy and comparison of the Raman and Segal-WAXS methods. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 61, n. 1, p. 103–113, 2013.

AKHLAGHI, S. P.; BERRY, R. C.; TAM, K. C. Surface modification of cellulose nanocrystal with chitosan oligosaccharide for drug delivery applications. **Cellulose**, v. 20, n. 4, p. 1747–1764, 2013.

ALLEN, E.; WALL, D. M.; HERRMANN, C.; MURPHY, J. D. A detailed assessment of resource of biomethane from first, second and third generation substrates. **Renewable Energy**, v. 87, p. 656–665, 2016.

ALVES, M.; PONCE, G. H. S. F.; SILVA, M. A.; ENSINAS, A. V. Surplus electricity production in sugarcane mills using residual bagasse and straw as fuel. **Energy**, v. 91, p. 751–757, 2015.

AMALRAJ, V. A.; RAKKIYAPPAN, P.; NEELAMATHI, D.; CHINNARAJ, S.; SUBRAMANIAN, S. Wild cane as a renewable source for fuel and fibre in the paper industry. **Current Science**, v. 95, n. 11, p. 1599–1602, 2008.

ANDERSON, T. A. The TILBY cane separation system. **Proceedings - American Society of Sugar Cane Technologists**, v. 8, p. 100–103, 1978.

APPIAH-NKANSAH, N. B.; ZHANG, K.; ROONEY, W.; WANG, D. Model study on extraction of fermentable sugars and nonstructural carbohydrate from sweet sorghum using diffusion process. **Industrial Crops and Products**, v. 83, p. 654–662, 2016.

ARAKI, J.; WADA, M.; KUGA, S.; OKANO, T. Flow properties of microcrystalline cellulose suspension prepared by acid treatment of native cellulose. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 142, n. 1, p. 75–82, 1998.

ARAKI, J.; WADA, M.; KUGA, S.; OKANO, T. Influence of surface charge on viscosity behavior of cellulose microcrystal suspension. **Journal of Wood Science**, v. 45, n. 3, p. 258–261, 1999.

ARAKI, J.; WADA, M.; KUGA, S.; OKANO, T. Birefringent glassy phase of a cellulose microcrystal suspension. **Langmuir**, v. 16, n. 6, p. 2413–2415, 2000.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL (BRACELPA). **Publicação mensal da Associação Brasileira de Celulose e Papel**. 2014. Disponível em: <<http://bracelpa.org.br/bra2/sites/default/files/conjuntura/CB-064.pdf>>. Acesso em: 18 fev. 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL (BRACELPA). **Florestas plantadas**. 2016. Disponível em: <<http://bracelpa.org.br/bra2/>>. Acesso em: 3 mar. 2016.

AZIZI, S.; AHMAD, M.; MAHDAVI, M.; ABDOLMOHAMMADI, S. Preparation, characterization, and antimicrobial activities of ZnO nanoparticles/cellulose nanocrystal nanocomposites. **BioResources**, v. 8, n. 2, p. 1841–1851, 2013.

BARDET, R.; BELGACEM, N.; BRAS, J. Flexibility and color monitoring of cellulose nanocrystal iridescent solid films using anionic or neutral polymers. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, n. 7, p. 4010–4018, 2015.

BAYNE, L.; ULIJN, R. V.; HALLING, P. J. Effect of pore size on the performance of immobilised enzymes. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 23, p. 9000, 2013.

BECHTHOLD, I.; BRETZ, K.; KABASCI, S.; KOPITZKY, R.; SPRINGER, A. Succinic acid: A new platform chemical for biobased polymers from renewable resources. **Chemical Engineering and Technology**, v. 31, n. 5, p. 647–654, 2008.

BECK-CANDANEDO, S.; ROMAN, M.; GRAY, D. G. Effect of reaction conditions on the properties and behavior of wood cellulose nanocrystal suspensions. **Biomacromolecules**, v. 6, n. 2, p. 1048–1054, 2005.

BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. **Monomers , polymers and composites from renewable resources**. Amsterdam: Elsevier, 2008. 552 p.

BENHAMOU, K.; DUFRESNE, A.; MAGNIN, A.; MORTHA, G.; 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.

BERROCAL, M. The analysis of handsheets from wheat straw following solid substrate fermentation by *Streptomyces cyaneus* and soda cooking treatment. **Bioresource Technology**, v. 94, n. 1, p. 27–31, 2004.

BHATTACHARYA, D.; GERMINARIO, L. T.; WINTER, W. T. Isolation, preparation and characterization of cellulose microfibrils obtained from bagasse. **Carbohydrate Polymers**, v. 73, n. 3, p. 371–377, 2008.

BLUDWORTH, J.; KNOPF, F. C. Reactive extraction of lignin from wood using supercritical ammonia-water mixtures. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 6, n. 4, p. 249–254, 1993.

BOBLETER, O. Hydrothermal degradation and fractionation of saccharides and polysaccharides. In: DUMITRIU, S. (Ed.). **Polysaccharides: structural diversity and functional versatility**. 2nd. ed. New York: Marcel Dekker, 2005. p. 893-936.

BOLDIZAR, a.; KLASON, C.; KUBÁT, J.; NÄSLUND, P.; SÁHA, P. Prehydrolyzed cellulose as reinforcing filler for thermoplastics. **International Journal of Polymeric Materials**, v. 11, n. 4, p. 229–262, 1987.

BONDESON, D.; MATHEW, A.; OKSMAN, K. Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis. **Cellulose**, v. 13, n. 2, p. 171–180, 2006.

BORGES, E. R.; PEREIRA, N. Succinic acid production from sugarcane bagasse hemicellulose hydrolysate by *Actinobacillus succinogenes*. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**, v. 38, n. 8, p. 1001–1011, 2011.

BORYSIK, S.; GARBARCZYK, J. Applying the WAXS method to estimate the supermolecular structure of cellulose fibres after mercerisation. **Fibres and Textiles in Eastern Europe**, v. 11, n. 5, p. 104–106, 2003.

BRAS, J.; VIET, D.; BRUZZESE, C.; DUFRESNE, A. Correlation between stiffness of sheets prepared from cellulose whiskers and nanoparticles dimensions. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, n. 1, p. 211–215, 2011.

BRINCHI, L.; COTANA, F.; FORTUNATI, E.; KENNY, J. M. Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: Technology and applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 94, n. 1, p. 154–169, 2013.

BRUNNER, G. Near critical and supercritical water. Part I. Hydrolytic and hydrothermal processes. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 47, n. 3, p. 373–381, 2009.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. **Planejamento de experimentos usando o statistica**. Rio de Janeiro: E-Papers Serviços Editoriais, 2003. 260 p.

CARDENAS-TORO, F. P.; FORSTER-CARNEIRO, T.; ROSTAGNO, M. A.; PETENATE, A. J.; MAUGERI FILHO, F.; MEIRELES, M. A. A. Integrated supercritical fluid extraction and subcritical water hydrolysis for the recovery of bioactive compounds from pressed palm fiber. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 93, p. 42–48, 2014.

CARPENTER, A. W.; DE LANNOY, C.-F.; WIESNER, M. R. Cellulose nanomaterials in water treatment technologies. **Environmental Science & Technology**, v. 49, n. 9, p. 5277–5287, 2015.

CARVALHEIRO, F.; DUARTE, L. C.; GÍRIO, F. M. Hemicellulose biorefineries: A review on biomass pretreatments. **Journal of Scientific and Industrial Research**, v. 67, n. 11, p. 849–864, 2008.

CARVALHO, A. J. F. Nanocelluloses from eucalyptus wood pulp. **Journal of Renewable Materials**, v. 2, n. 2, p. 118–122, 2014.

CHEN, Q.; LIU, P.; NAN, F.; ZHOU, L.; ZHANG, J. Tuning the iridescence of chiral nematic cellulose nanocrystal films with a vacuum-assisted self-assembly technique. **Biomacromolecules**, v. 15, n. 11, p. 4343–4350, 2014.

CHENG, K. K.; CAI, B. Y.; ZHANG, J. A.; LING, H. Z.; ZHOU, Y. J.; GE, J. P.; XU, J. M. Sugarcane bagasse hemicellulose hydrolysate for ethanol production by acid recovery process. **Biochemical Engineering Journal**, v. 38, n. 1, p. 105–109, 2008.

CHENG, K. K.; GE, J. P.; ZHANG, J. A.; LING, H. Z.; ZHOU, Y. J.; YANG, M. De; XU, J. M. Fermentation of pretreated sugarcane bagasse hemicellulose hydrolysate to ethanol by *Pachysolen tannophilus*. **Biotechnology Letters**, v. 29, n. 7, p. 1051–1055, 2007.

CHERUBINI, F. The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals. **Energy Conversion and Management**, v. 51, n. 7, p. 1412–1421, 2010.

CHIPARUS, O. I. **Bagasse fiber for production of nonwoven materials**. 2004. 112 p. Tese (Doutorado). Louisiana State University, Baton Rouge, 2004.

COATES, J. **Encyclopedia of analytical chemistry**. Chichester: John Wiley, 2006. 2188 p.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO (CONAB). **Perfil do setor do açúcar e do álcool no brasil**. Brasília: CONAB, 2008. 72 p.

CRESPO, C. F.; BADSHAH, M.; ALVAREZ, M. T.; MATTIASSON, B. Ethanol production by continuous fermentation of d-(+)-cellobiose, d-(+)-xylose and sugarcane bagasse hydrolysate using the thermoanaerobe *Caloramator boliviensis*. **Bioresource Technology**, v. 103, n. 1, p. 186–191, 2012.

DAGNON, K. L.; WAY, A. E.; CARSON, S. O.; SILVA, J.; MAIA, J.; ROWAN, S. J. Controlling the rate of water-induced switching in mechanically dynamic cellulose nanocrystal composites. **Macromolecules**, v. 46, n. 20, p. 8203–8212, 2013.

DE CASTRO, D. O.; BRAS, J.; GANDINI, A.; BELGACEM, N. Surface grafting of cellulose nanocrystals with natural antimicrobial rosin mixture using a green process. **Carbohydrate Polymers**, v. 137, p. 1–8, 2016.

DEEPCHAND, K. Sugar cane tops and leaves as a raw material for pulp and paper. **Biological Wastes**, v. 19, n. 1, p. 69–73, 1987.

DOBELE, G.; ROSSINSKAJA, G.; TELYSHEVA, G.; MEIER, D.; FAIX, O. Cellulose dehydration and depolymerization reactions during pyrolysis in the presence of phosphoric acid. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 49, n. 1-2, p. 307–317, 1999.

DRIEMEIER, C.; OLIVEIRA, M. M.; CURVELO, A. A. S. Lignin contributions to the nanoscale porosity of raw and treated lignocelluloses as observed by calorimetric thermoporometry. **Industrial Crops and Products**, v. 82, p. 114–117, 2016.

DRIEMEIER, C.; PIMENTA, M. T. B.; ROCHA, G. J. M.; OLIVEIRA, M. M.; MELLO, D. B.; MAZIERO, P.; GONÇALVES, A. R. Evolution of cellulose crystals during prehydrolysis and soda delignification of sugarcane lignocellulose. **Cellulose**, v. 18, n. 6, p. 1509–1519, 2011.

DUARTE, B. B. **Processo de polpação aplicado às frações interna e externa do bagaço de cana-de-açúcar**. 2013. 106f. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

DUFRESNE, A. Polysaccharide nano crystal reinforced nanocomposites. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 86, n. 6, p. 484–494, 2008.

DUFRESNE, A. Nanocellulose: A new ageless bionanomaterial. **Materials Today**, v. 16, n. 6, p. 220–227, 2013.

DUFRESNE, A.; CAVAILLÉ, J.-Y.; VIGNON, M. R. Mechanical behavior of sheets prepared from sugar beet cellulose microfibrils. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 64, n. 6, p. 1185–1194, 1997.

DUFRESNE, A.; THOMAS, S.; POTHAN, L. A. Bionanocomposites: state of the art, challenges, and opportunities. In: DUFRESNE, A.; THOMAS, S.; POTHAN, L. A. (Ed.) **Biopolymer nanocomposites: processing, properties, and applications**. Hoboken: John Wiley, 2013. p. 1–10.

ECKERT, C. a.; KNUTSON, B. L.; DEBENEDETTI, P. G. Supercritical fluids as solvents for chemical and materials processing. **Nature**, v. 383, n. 6598, p. 313–318, 1996.

ECOQUALITY. **Produtos a base de bagaço**. 2016. Disponível em: <<http://www.gcepapeis.com.br/index.php/produtos/produtos.html>>. Acesso em: 9 mar. 2016.

EICHHORN, S. J. Cellulose nanowhiskers: promising materials for advanced applications. **Soft Matter**, v. 7, n. 2, p. 303–315, 2011.

EL GENDY, A.; KHIARI, R.; BETTAIEB, F.; MARLIN, N.; DUFRESNE, A. Preparation and application of chemically modified kaolin as fillers in Egyptian kraft bagasse pulp. **Applied Clay Science**, v. 101, p. 626–631, 2014.

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.

ESPINO-PÉREZ, E.; BRAS, J.; DUCRUET, V.; GUINAULT, A.; DUFRESNE, A.; DOMENEK, S. Influence of chemical surface modification of cellulose nanowhiskers on thermal, mechanical, and barrier properties of poly(lactide) based bionanocomposites. **European Polymer Journal**, v. 49, n. 10, p. 3144–3154, 2013.

EVSTAFIEV, S. N.; FOMINA, E. S.; PRIVALOVA, E. A. Wheat straw ethanolysis under subcritical and supercritical conditions. **Russian Journal of Bioorganic Chemistry**, v. 38, n. 7, p. 713–716, 2012.

FAVIER, V.; CANOVA, G. R.; CAVAILLÉ, J. Y.; CHANZY, H.; DUFRESNE, A.; GAUTHIER, C. Nanocomposite materials from latex and cellulose whiskers. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 6, n. 5, p. 351–355, 1995.

FAVIER, V.; CHANZY, H.; CAVAILLE, J. Y. Polymer nanocomposites reinforced by cellulose whiskers. **Macromolecules**, v. 28, n. 18, p. 6365–6367, 1995.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**. Berlin:De Gruyter, 1984. 613 p.

FERHI, F.; DAS, S.; MOUSSAOUI, Y.; ELALOUI, E.; YANEZ, J. G. Paper from *Stipagrostis pungens*. **Industrial Crops and Products**, v. 59, p. 109–114, 2014.

FERRER, A.; QUINTANA, E.; FILPPONEN, I.; SOLALA, I.; VIDAL, T.; RODRÍGUEZ, A.; LAINE, J.; ROJAS, O. J. Effect of residual lignin and heteropolysaccharides in nanofibrillar cellulose and nanopaper from wood fibers. **Cellulose**, v. 19, n. 6, p. 2179–2193, 2012.

FILOSO, S.; CARMO, J. B.; MARDEGAN, S. F.; LINS, S. R. M.; GOMES, T. F.; MARTINELLI, L. A. Reassessing the environmental impacts of sugarcane ethanol production in Brazil to help meet sustainability goals. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 52, p. 1847–1856, 2015.

FILSON, P. B.; DAWSON-ANDOH, B. E. Sono-chemical preparation of cellulose nanocrystals from lignocellulose derived materials. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 7, p. 2259–2264, 2009.

FITZPATRICK, M.; CHAMPAGNE, P.; CUNNINGHAM, M. F.; WHITNEY, R. A. A biorefinery processing perspective: Treatment of lignocellulosic materials for the production of value-added products. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 23, p. 8915–8922, 2010.

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

FRASCHINI, C.; CHAUVE, G.; BERRE, J.-F. Le; ELLIS, S.; MÉTHOT, M.; O’CONNOR, B.; BOUCHARD, J. Critical discussion of light scattering and microscopy techniques for CNC particle sizing. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, v. 29, n. 01, p. 031–040, 2014.

FRENCH, A. D. Idealized powder diffraction patterns for cellulose polymorphs. **Cellulose**, v. 21, n. 2, p. 885–896, 2014.

FRENCH, A. D.; SANTIAGO CINTRÓN, M. Cellulose polymorphy, crystallite size, and the Segal crystallinity index. **Cellulose**, v. 20, n. 1, p. 583–588, 2013.

FUJITOMI, K.; SANDA, T.; HASUNUMA, T.; KONDO, A. Deletion of the PHO13 gene in *Saccharomyces cerevisiae* improves ethanol production from lignocellulosic hydrolysate in the presence of acetic and formic acids, and furfural. **Bioresource Technology**, v. 111, p. 161–166, 2012.

FUKUZUMI, H.; SAITO, T.; OKITA, Y.; ISOGAI, A. Thermal stabilization of TEMPO-oxidized cellulose. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 9, p. 1502–1508, 2010.

GANDINI, A. The irruption of polymers from renewable resources on the scene of macromolecular science and technology. **Green Chemistry**, v. 13, n. 5, p. 1061, 2011.

GARCÍA, A. **Study of processes for comprehensive uses of the lignocellulosic biomass**. 2013. 185 f. Tese (Doutorado) - Departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente, Universidade do País Basco, São Sebastião, 2013.

GARCÍA, A.; GARCÍA, M. A.; RIBAS, M.; BROWN, A. Recovery of sugar cane cuticular wax by mechanical separation and solvent extraction. **Grassas y Aceites**, v. 54, n. 2, p. 169–174, 2003.

GE, Y.; LI, Z. Preparation and evaluation of sodium carboxymethylcellulose from sugarcane bagasse for applications in coal-water slurry. **Journal of Macromolecular Science, Part A**, v. 50, n. 7, p. 757–762, 2013.

GEORG, I. C. **Modelagem e simulação da polpação kraft antraquinona**. 2000. 93 f. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2000.

GIERTZ, H. W.; VARMA, R. S. Studies on the pulping of bagasse and the influence of pith on paper properties. In: ATCHISON, J. **Non-wood plant fiber pulping progress report**. Atlanta: Tappi Press, 1979. p. 53-69.

GÍRIO, F. M.; FONSECA, C.; CARVALHEIRO, F.; DUARTE, L. C.; MARQUES, S.; BOGEL-ŁUKASIK, R. Hemicelluloses for fuel ethanol: A review. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 13, p. 4775–4800, 2010.

GOES, T.; MARRA, R.; ARAÚJO, M. De; ALVES, E.; DE SOUZA, M. O. Sugarcane in Brazil: Current technologic stage and perspectives. **Revista de Política Agrícola**, v. 1, n. Jan./Fev./Mar., p. 52–65, 2011.

GORDOBIL, O.; MORIANA, R.; ZHANG, L.; LABIDI, J.; SEVASTYANOVA, O. Assesment of technical lignins for uses in biofuels and biomaterials: Structure-related properties, proximate analysis and chemical modification. **Industrial Crops and Products**, v. 83, p. 155–165, 2016.

GURGEL, L. V. A. **Hidrólise ácida de bagaço de cana-de-açúcar: estudo cinético de sacarificação de celulose para produção de etanol**. 2010. 291 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

GURGEL, L. V. A.; PIMENTA, M. T. B.; CURVELO, A. A. D. S. Enhancing liquid hot water (LHW) pretreatment of sugarcane bagasse by high pressure carbon dioxide (HP-CO₂). **Industrial Crops and Products**, v. 57, p. 141–149, 2014.

HA, S.-J.; GALAZKA, J. M.; RIN KIM, S.; CHOI, J.-H.; YANG, X.; SEO, J.-H.; LOUISE GLASS, N.; CATE, J. H. D.; JIN, Y.-S. Engineered *Saccharomyces cerevisiae* capable of simultaneous cellobiose and xylose fermentation. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 108, n. 2, p. 504–509, 2011.

HABIBI, Y.; LUCIA, L. A.; ROJAS, O. J. Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 6, p. 3479–3500, 2010.

HALLAC, B. B.; RAGAUSKAS, A. J. Analyzing cellulose degree of polymerization and its relevancy to cellulosic ethanol. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 5, n. 2, p. 215–225, 2011.

HANLY, T. J.; HENSON, M. A. Dynamic model-based analysis of furfural and HMF detoxification by pure and mixed batch cultures of *S. cerevisiae* and *S. stipitis*. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 111, n. 2, p. 272–284, 2014.

HASSAN, M. L.; BRAS, J.; MAURET, E.; FADEL, S. M.; HASSAN, E. A.; EL-WAKIL, N. A. Palm rachis microfibrillated cellulose and oxidized-microfibrillated cellulose for improving paper sheets properties of unbeaten softwood and bagasse pulps. **Industrial Crops and Products**, v. 64, p. 9–15, 2015.

HEITNER, C.; DIMMEL, D.; SCHMIDT, J. **Lignin and lignans**: advances in chemistry. Boca Raton: CRC, 2010. 683 p.

HENRIKSSON, M.; HENRIKSSON, G.; BERGLUND, L. A.; LINDSTRÖM, T. An environmentally friendly method for enzyme-assisted preparation of microfibrillated cellulose (MFC) nanofibers. **European Polymer Journal**, v. 43, n. 8, p. 3434–3441, 2007.

HENRIQUE, M. A.; SILVÉRIO, H. A.; FLAUZINO NETO, W. P.; PASQUINI, D. Valorization of an agro-industrial waste, mango seed, by the extraction and characterization of its cellulose nanocrystals. **Journal of Environmental Management**, v. 121, p. 202–209, 2013.

HERMANS, P. H.; WEIDINGER, A. On the recrystallization of amorphous cellulose. **Journal of the American Chemical Society**, v. 68, n. 12, p. 2547–2552, 1946.

HII, C.; GREGERSEN, Ø. W.; CHINGA-CARRASCO, G.; ERIKSEN, Ø. The effect of MFC on the pressability and paper properties of TMP and GCC based sheets. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, v. 27, n. 02, p. 388–396, 2012.

HOFFMANN, P.; JONES, M. A. Structure and degradation process for waterlogged archaeological wood. In: ROWELL, R. M.; BARBOUR, R. J. (Ed.). **Archaeological wood: properties, chemistry, and preservation**. Washington: ACS, 1989. p. 35–65.

HOMMA, H.; KUBO, S.; YAMADA, T.; KODA, K.; MATSUSHITA, Y.; URAKI, Y. Conversion of technical lignins to amphiphilic derivatives with high surface activity. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v. 30, n. 2, p. 164–174, 2010.

HON, D. N. S. Cellulose: a random walk along its historical path. **Cellulose**, v. 1, n. 1, p. 1–25, 1994.

HULT, E.-L.; IOTTI, M.; LENES, M. Efficient approach to high barrier packaging using microfibrillar cellulose and shellac. **Cellulose**, v. 17, n. 3, p. 575–586, 2010.

INFNET, D. **Propriedade do papel e seus tipos**. 2016. Disponível em: <<http://www.guiadografico.co.br/artigos/propriedade-do-papel-e-seus-tipos>>. Acesso em: 11 mar. 2016.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Levantamento sistemático da produção agrícola**. 2015. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/lspa/defaulttab.shtm>>. Acesso em: 3 fev. 2016.

INSTITUTO CUBANO DE INVESTIGACIONES DE LOS DERIVADOS DE LA CAÑA DE AZÚCAR (ICIDCA). **La industria de los derivados de la caña de azúcar**. Havana: Editorial Científico-Técnica, 1986. 576 p.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS (IPT). **Celulose e papel**: tecnologia de fabricação do papel. 2a. ed. São Paulo: IPT, 1988. 964 p.

ISOGAI, T.; YANAGISAWA, M.; ISOGAI, A. Degrees of polymerization (DP) and DP distribution of cellouronic acids prepared from alkali-treated celluloses and ball-milled native celluloses by TEMPO-mediated oxidation. **Cellulose**, v. 16, n. 1, p. 117–127, 2009.

JEON, T.; ISHIZAWA, C. I.; DAVIS, M. F.; HIMMEL, M. E.; ADNEY, W. S.; JOHNSON, D. K. Cellulase digestibility of pretreated biomass is limited by cellulose accessibility. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 98, n. 1, p. 112–122, 2007.

JOFFRES, B.; NGUYEN, M. T.; LAURENTI, D.; LORENTZ, C.; SOUCHON, V.; CHARON, N.; DAUDIN, A.; QUIGNARD, A.; GEANTET, C. Lignin hydroconversion on MoS₂-based supported catalyst: Comprehensive analysis of products and reaction scheme. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 184, p. 153–162, 2016.

JONOOBI, M.; OLADI, R.; DAVOUDPOUR, Y.; OKSMAN, K.; DUFRESNE, A.; HAMZEH, Y.; DAVOODI, R. Different preparation methods and properties of nanostructured cellulose from various natural resources and residues: a review. **Cellulose**, v. 22, n. 2, p. 935–969, 2015.

KANG, S.; LI, X.; FAN, J.; CHANG, J. Classified separation of lignin hydrothermal liquefied products. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 19, p. 11288–11296, 2011.

KANG, S.; LI, X.; FAN, J.; CHANG, J. Characterization of hydrochars produced by hydrothermal carbonization of lignin, cellulose, d-xylose, and wood meal. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 26, p. 9023–9031, 2012.

KARWA, S.; GAJIWALA, V. M.; HELTZEL, J.; PATIL, S. K. R.; LUND, C. R. F. Reactivity of levulinic acid during aqueous, acid-catalyzed HMF hydration. **Catalysis Today**, v. 263, p. 16–21, 2015.

KHRISTOVA, P.; KORDSACHIA, O.; PATT, R.; KARAR, I.; KHIDER, T. Environmentally friendly pulping and bleaching of bagasse. **Industrial Crops and Products**, v. 23, n. 2, p. 131–139, 2006.

KIJIMA, M.; HIRUKAWA, T.; HANAWA, F.; HATA, T. Thermal conversion of alkaline lignin and its structured derivatives to porous carbonized materials. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 10, p. 6279–6285, 2011.

KIM, D.-Y.; NISHIYAMA, Y.; WADA, M.; KUGA, S. High-yield carbonization of cellulose by sulfuric acid impregnation. **Cellulose**, v. 8, n. 1, p. 29–33, 2001.

KIRAN, E.; BALKAN, H. High-pressure extraction and delignification of red spruce with binary and ternary mixtures of acetic acid, water, and supercritical carbon dioxide. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 7, n. 2, p. 75–86, 1994.

KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H. P.; BOHN, A. Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 44, n. 22, p. 3358–3393, 2005.

KRISTENSEN, J. B.; THYGESEN, L. G.; FELBY, C.; JØRGENSEN, H.; ELDER, T. Cell-wall structural changes in wheat straw pretreated for bioethanol production. **Biotechnology for Biofuels**, v. 1, n. 1, p. 5, 2008.

KROUMOV, A. D.; MÓDENES, A. N.; TAIT, M. C. de A. Development of new unstructured model for simultaneous saccharification and fermentation of starch to ethanol by recombinant strain. **Biochemical Engineering Journal**, v. 28, n. 3, p. 243–255, 2006.

KRUSE, A. Supercritical water gasification. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 2, n. 5, p. 415–437, 2008.

KULASINSKI, K.; KETEN, S.; CHURAKOV, S. V.; DEROME, D.; CARMELIET, J. A comparative molecular dynamics study of crystalline, paracrystalline and amorphous states of cellulose. **Cellulose**, v. 21, n. 3, p. 1103–1116, 2014.

KURABI, A.; BERLIN, A.; GILKES, N.; KILBURN, D.; BURA, R.; ROBINSON, J.; MARKOV, A.; SKOMAROVSKY, A.; GUSAKOV, A.; OKUNEV, O.; SINITSYN, A.; GREGG, D.; XIE, D.; SADDLER, J. Enzymatic hydrolysis of steam-exploded and ethanol organosolv-pretreated douglas-fir by novel and commercial fungal cellulases. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 121, n. 1-3, p. 0219–0230, 2005.

LAFTAH, W. A.; ABDUL RAHAMAN, W. A. W. Chemical pulping of waste pineapple leaves fiber for kraft paper production. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 4, n. 3, p. 254–261, 2015.

LASKAR, D. D.; ZENG, J.; YAN, L.; CHEN, S.; YANG, B. Characterization of lignin derived from water-only flowthrough pretreatment of Miscanthus. **Industrial Crops and Products**, v. 50, p. 391–399, 2013.

LAVOINE, N.; DESLOGES, I.; DUFRESNE, A.; BRAS, J. Microfibrillated cellulose - Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, n. 2, p. 735–764, 2012.

LAVOINE, N.; DESLOGES, I.; MANSHIP, B.; BRAS, J. Antibacterial paperboard packaging using microfibrillated cellulose. **Journal of Food Science and Technology**, v. 52, n. 9, p. 5590-5600, 2015.

LI, H.; SUN, H.; HE, Z. Achnatherum inebrians straw as a potential raw material for pulp and paper production. **Journal of Cleaner Production**, v. 101, p. 193–196, 2015.

LI, X.; SONG, H.; YAO, S.; JIA, C.; YANG, Y.; ZHU, W. Quantitative analysis and recovery optimisation of flavonoids and anthocyanins in sugar-making process of sugarcane industry. **Food Chemistry**, v. 125, n. 1, p. 150–157, 2011.

LI, Y.; LI, G.; ZOU, Y.; ZHOU, Q.; LIAN, X. Preparation and characterization of cellulose nanofibers from partly mercerized cotton by mixed acid hydrolysis. **Cellulose**, v. 21, n. 1, p. 301–309, 2014.

LIN, N.; DUFRESNE, A. Supramolecular hydrogels from in situ host – guest inclusion between chemically modified cellulose nanocrystals and cyclodextrin. **Biomacromolecules**, v. 14, p. 871–880, 2013.

LIN, N.; DUFRESNE, A. Surface chemistry, morphological analysis and properties of cellulose nanocrystals with gradiented sulfation degrees. **Nanoscale**, v. 6, n. 10, p. 5384–5393, 2014.

LIU, B.; BA, C.; JIN, M.; ZHANG, Z. Effective conversion of carbohydrates into biofuel precursor 5-hydroxymethylfurfural (HMF) over Cr-incorporated mesoporous zirconium phosphate. **Industrial Crops and Products**, v. 76, p. 781–786, 2015.

LIU, Y.; CARRIERO, S.; PYE, K.; ARGYROPOULOS, D. S. A Comparison of the structural changes occurring in lignin during alcell and kraft pulping of hardwoods and softwoods. In: GLASSER, W. G.; NORTHEY, R. A.; SCHULTZ, T. P. (Ed.). **Lignin: historical, biological, and materials perspectives**. Washington: American Chemical Society, 1999. p. 447–464.

LOIS-CORREA, J. A. Depithers for efficient preparation of sugar cane bagasse fibers in pulp and paper industry. **Ingenieria Investigacion y Tecnologia**, v. 13, n. 4, p. 417–424, 2012.

LORA, J. H.; WU, C. F.; PYE, E. K.; BALATINECZ, J. J. Characteristics and potential applications of lignin produced by an organosolv pulping process. In: GLASSER, W. G.; SARKANEN, S. (Ed.). **Lignin: properties and materials**. Washington: American Chemical Society, 1989. p. 312–323.

LU, P.; HSIEH, Y.-L. Preparation and characterization of cellulose nanocrystals from rice straw. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 1, p. 564–573, 2012.

LU, Q.; YANG, X.; DONG, C.; ZHANG, Z.; ZHANG, X.; ZHU, X. Influence of pyrolysis temperature and time on the cellulose fast pyrolysis products: Analytical Py-GC/MS study. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 92, n. 2, p. 430–438, 2011.

LU, W.; GUO, H.; CHOU, I. M.; BURRUSS, R. C.; LI, L. Determination of diffusion coefficients of carbon dioxide in water between 268 and 473K in a high-pressure capillary optical cell with in situ Raman spectroscopic measurements. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 115, p. 183–204, 2013.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C. **Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica**. Rio de Janeiro: E-Papers, 2001. 366 p.

LUO, L.; VAN DER VOET, E.; HUPPES, G. Biorefining of lignocellulosic feedstock - Technical, economic and environmental considerations. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 13, p. 5023–5032, 2010.

LV, H.; YAN, L.; ZHANG, M.; GENG, Z.; REN, M.; SUN, Y. Influence of supercritical CO₂ pretreatment of corn stover with ethanol-water as co-solvent on lignin degradation. **Chemical Engineering & Technology**, v. 36, n. 11, p. 1899–1906, 2013.

MACEDO, I. C. Situação atual e perspectivas do etanol. **Estudos Avançados**, v. 21, n. 59, p. 157–165, 2007.

MACRELLI, S.; MOGENSEN, J.; ZACCHI, G. Techno-economic evaluation of 2nd generation bioethanol production from sugar cane bagasse and leaves integrated with the sugar-based ethanol process. **Biotechnology for Biofuels**, v. 5, n. 1, p. 1-18, 2012.

MADRID, J. F.; ABAD, L. V. Modification of microcrystalline cellulose by gamma radiation-induced grafting. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 115, p. 143–147, 2015.

MAGALHÃES DA SILVA, S. P.; MORAIS, A. R. C.; BOGEL-LUKASIK, R. The CO₂-assisted autohydrolysis of wheat straw. **Green Chemistry**, v. 16, n. 1, p. 238, 2014.

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

MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F. Possible methods for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 11, n. 6, p. 1300–1311, 2007.

MARIANO, M.; EL KISSI, N.; DUFRESNE, A. Cellulose nanocrystals and related nanocomposites: Review of some properties and challenges. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 52, n. 12, p. 791–806, 2014.

MARIANO, M.; EL KISSI, N.; DUFRESNE, A. Melt processing of cellulose nanocrystal reinforced polycarbonate from a masterbatch process. **European Polymer Journal**, v. 69, p. 208–223, 2015.

MARIANO, M.; EL KISSI, N.; DUFRESNE, A. Cellulose nanocrystal reinforced oxidized natural rubber nanocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 137, p. 174–183, 2016.

MARTÍNEZ, J.; AGUIAR, A. C. Extraction of triacylglycerols and fatty acids using supercritical fluids - review. **Current Analytical Chemistry**, v. 10, n. 1, p. 67–77, 2013.

MATSUMURA, Y.; MINOWA, T.; POTIC, B.; KERSTEN, S. R. A.; PRINS, W.; VAN SWAAIJ, W. P. M.; VAN DE BELD, B.; ELLIOTT, D. C.; NEUENSCHWANDER, G. G.; KRUSE, A.; ANTAL, M. J. Biomass gasification in near- and super-critical water: Status and prospects. **Biomass and Bioenergy**, v. 29, n. 4, p. 269–292, 2005.

MATSUSHITA, Y.; YAMAUCHI, K.; TAKABE, K.; AWANO, T.; YOSHINAGA, A.; KATO, M.; KOBAYASHI, T.; ASADA, T.; FURUJYO, A.; FUKUSHIMA, K. Enzymatic saccharification of Eucalyptus bark using hydrothermal pre-treatment with carbon dioxide. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 13, p. 4936–4939, 2010.

MCDONALD, E. C.; HOWARD, J.; BENNETT, B. Chemicals from forest products by supercritical fluid extraction. **Fluid Phase Equilibria**, v. 10, n. 2-3, p. 337–344, 1983.

MISSOUM, K.; BELGACEM, M.; BRAS, J. Nanofibrillated cellulose surface modification: a review. **Materials**, v. 6, n. 5, p. 1745–1766, 2013.

MOERCK, R.; REIMANN, A.; KRINGSTAD, K. P. Elastomeric polyurethanes from a kraft lignin-polyethylene glycol-toluene diisocyanate system. In: GLASSER, W. G.; SARKANEN, S. (Ed.). **Lignin: properties and materials**. Washington: ACS, 1989. p. 390–401.

MOHAGHEGHI, A.; RUTH, M.; SCHELL, D. J. Conditioning hemicellulose hydrolysates for fermentation: Effects of overliming pH on sugar and ethanol yields. **Process Biochemistry**, v. 41, n. 8, p. 1806–1811, 2006.

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

MORAL, A.; AGUADO, R.; MUTJ??, P.; TIJERO, A. Papermaking potential of Citrus sinensis trimmings using organosolv pulping, chlorine-free bleaching and refining. **Journal of Cleaner Production**, v. 112, p. 980–986, 2015.

MORALES-RODRIGUEZ, R.; PEREZ-CISNEROS, E. S.; DE LOS REYES-HEREDIA, J. A.; RODRIGUEZ-GOMEZ, D. Evaluation of biorefinery configurations through a dynamic model-based platform: Integrated operation for bioethanol and xylitol co-production from lignocellulose. **Renewable Energy**, v. 89, p. 135–143, 2016.

MOREIRA, J. R. **Water use and impacts due ethanol production in Brazil**. 2012. Disponível em: <http://www.iwmi.cgiar.org/EWMA/files/papers/Jose_Moreira.pdf>. Acesso em: 12 abr. 2012.

MUURINEN, E. **Organosolv pulping. a review and distillation study related to peroxyacid pulping**. 2000. 315f. Tese (Doutorado) - Department of Process Engineering, University of Oulu, Oulu, 2000.

NADJI, H.; BEDARD, Y.; BENABOURA, A.; RODRIGUE, D.; STEVANOVIC, T.; RIEDL, B. Value-added derivatives of soda lignin from alfa grass (*Stipa tenacissima*). I. Modification and characterization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 115, n. 3, p. 1546–1554, 2010.

NEUMAN, R. Carbonyl compounds: ketones , aldehydes , carboxylic acids. In: NEUMAN, R. **Organic Chemistry**. [s.l: s.n.], 2013. Cap 13. Disponível em: <<http://people.chem.ucsb.edu/neuman/robert/orgchembyneuman.book/13%20KetoneAldehydeCarboxAcid/13Separates/13Text.pdf>>. Acesso em: 10 jan. 2016.

NG, H.-M.; SIN, L. T.; TEE, T.-T.; BEE, S.-T.; HUI, D.; LOW, C.-Y.; RAHMAT, a. R. Extraction of cellulose nanocrystals from plant sources for application as reinforcing agent in polymers. **Composites Part B: Engineering**, v. 75, p. 176–200, 2015.

NISHIYAMA, Y.; KIM, U.-J.; KIM, D.-Y.; KATSUMATA, K. S.; MAY, R. P.; LANGAN, P. Periodic disorder along ramie cellulose microfibrils. **Biomacromolecules**, v. 4, n. 4, p. 1013–1017, 2003a.

NISHIYAMA, Y.; LANGAN, P.; CHANZY, H. Crystal structure and hydrogen-bonding system in cellulose I β from synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 31, p. 9074–9082, 2002.

NISHIYAMA, Y.; SUGIYAMA, J.; CHANZY, H.; LANGAN, P. Crystal structure and hydrogen bonding system in cellulose I α from synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 47, p. 14300–14306, 2003b.

NOVO, L. P. **Determinação da relação dos parâmetros de solubilidade de hansen de solventes orgânicos com a deslignificação organossolve de bagaço de cana-de-açúcar.** 2012. 139 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

NOVO, L. P.; BRAS, J.; GARCÍA, A.; BELGACEM, N.; CURVELO, A. A. S. A study of the production of cellulose nanocrystals through subcritical water hydrolysis. **Industrial Crops and Products**, p. 1–8, 2016.

NOVO, L. P.; BRAS, J.; GARCÍA, A.; BELGACEM, N.; CURVELO, A. A. S. Subcritical water: a method for green production of cellulose nanocrystals. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 3, n. 11, p. 2839–2846, 2015.

NOVO, L. P.; GURGEL, L. V. A.; MARABEZEI, K.; CURVELO, A. A. D. S. Delignification of sugarcane bagasse using glycerol-water mixtures to produce pulps for saccharification. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 21, p. 10040–10046, 2011.

NSUBUGA, H.; BASHEER, C.; AL-MUALLEM, H. A. S.; KALANTHODEN, A. N. Isolation, characterization and evaluation of photochemical potential of rice husk-based furfural via continuous flow reactor. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 1, p. 857–863, 2016.

NUISSIER, G.; BOURGEOIS, P.; GRIGNON-DUBOIS, M.; PARDON, P.; LESCURE, M. H. Composition of sugarcane waxes in rum factory wastes. **Phytochemistry**, v. 61, n. 6, p. 721–726, 2002.

OH, S. Y.; YOO, D. II; SHIN, Y.; SEO, G. FTIR analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide. **Carbohydrate Research**, v. 340, n. 3, p. 417–428, 2005.

OINONEN, P.; KRAWCZYK, H.; EK, M.; HENRIKSSON, G.; MORIANA, R. Bioinspired composites from cross-linked galactoglucomannan and microfibrillated cellulose: Thermal, mechanical and oxygen barrier properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 136, p. 146–153, 2016.

OLIVEIRA, M. M. de. **Análise da porosidade nanométrica de materiais lignocelulósicos derivados de bagaço de cana-de-açúcar submetidos à compressão úmida.** 2014. 103 f. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

PÄÄKKÖ, M.; ANKERFORS, M.; KOSONEN, H.; NYKÄNEN, A.; AHOLA, S.; ÖSTERBERG, M.; RUOKOLAINEN, J.; LAINE, J.; LARSSON, P. T.; IKKALA, O.; LINDSTRÖM, T. Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. **Biomacromolecules**, v. 8, n. 6, p. 1934–1941, 2007.

PALMQVIST, E.; HAHN-HÄGERDAL, B. Fermentation of lignocellulosic hydrolysates. II: inhibitors and mechanisms of inhibition. **Bioresource Technology**, v. 74, n. 1, p. 25–33, 2000.

PARAKILAR, K. M.; BHATAWDEKAR, S. P. Microcrystalline cellulose from Bagasse pulp. **Biological Wastes**, v. 24, n. 1, p. 75–77, 1988.

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, p. 10, 2010.

PARK, S.; JOHNSON, D. K.; ISHIZAWA, C. I.; PARILLA, P. a.; DAVIS, M. F. Measuring the crystallinity index of cellulose by solid state ¹³C nuclear magnetic resonance. **Cellulose**, v. 16, n. 4, p. 641–647, 2009.

PASANGULAPATI, V.; RAMACHANDRIYA, K. D.; KUMAR, A.; WILKINS, M. R.; JONES, C. L.; HUHNKE, R. L. Effects of cellulose, hemicellulose and lignin on thermochemical conversion characteristics of the selected biomass. **Bioresource Technology**, v. 114, p. 663–669, 2012.

PASQUINI, D.; PIMENTA, M. T. B.; FERREIRA, L. H.; CURVELO, A. A. D. S. Extraction of lignin from sugar cane bagasse and Pinus taeda wood chips using ethanol–water mixtures and carbon dioxide at high pressures. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 36, n. 1, p. 31–39, 2005a.

PASQUINI, D.; PIMENTA, M. T. B.; FERREIRA, L. H.; CURVELO, A. A. S. Sugar cane bagasse pulping using supercritical CO₂ associated with co-solvent 1-butanol/water. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 34, n. 2, p. 125–131, 2005b.

PEI, J.; LIN, A.; ZHANG, F.; ZHU, D.; LI, J.; WANG, G. Using agar extraction waste of Gracilaria lemaneiformis in the papermaking industry. **Journal of Applied Phycology**, v. 25, n. 4, p. 1135–1141, 2013.

PIŃKOWSKA, H.; WOLAK, P. Hydrothermal decomposition of rapeseed straw in subcritical water. Proposal of three-step treatment. **Fuel**, v. 113, p. 340–346, 2013.

PIRANI, S.; HASHAIKEH, R. Nanocrystalline cellulose extraction process and utilization of the byproduct for biofuels production. **Carbohydrate Polymers**, v. 93, n. 1, p. 357–363, 2013.

PORTUGAL-PEREIRA, J.; SORIA, R.; RATHMANN, R.; SCHAEFFER, R.; SZKLO, A. Agricultural and agro-industrial residues-to-energy: Techno-economic and environmental assessment in Brazil. **Biomass and Bioenergy**, v. 81, p. 521–533, 2015.

POSTEK, M. T.; VLADÁR, A.; DAGATA, J.; FARKAS, N.; MING, B.; WAGNER, R.; RAMAN, A.; MOON, R. J.; SABO, R.; WEGNER, T. H.; BEECHER, J. Development of the metrology and imaging of cellulose nanocrystals. **Measurement Science and Technology**, v. 22, n. 2, p. 024005, 2011.

PRADO, J. M.; LACHOS-PEREZ, D.; FORSTER-CARNEIRO, T.; ROSTAGNO, M. A. Sub- and supercritical water hydrolysis of agricultural and food industry residues for the production of fermentable sugars: A review. **Food and Bioproducts Processing**, v. 98, p. 95–123, 2016.

PRAKASH, G.; VARMA, a. J.; PRABHUNE, A.; SHOUCHE, Y.; RAO, M. Microbial production of xylitol from d-xylose and sugarcane bagasse hemicellulose using newly isolated thermotolerant yeast *Debaryomyces hansenii*. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 3, p. 3304–3308, 2011.

PROTÁSIO, T. D. P.; MELO, I. C. N. A.; GUIMARÃES JUNIOR, M.; MENDES, R. F.; TRUGILHO, P. F. Thermal decomposition of torrefied and carbonized briquettes of residues from coffee grain processing. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 37, n. 3, p. 221–228, 2013.

PULKKINEN, E.; MÄKELÄ, A.; MIKKONEN, H. Preparation and testing of cationic flocculants from kraft lignin. In: GLASSER, W. G.; SARKANEN, S. (Ed.). **Lignin: properties and materials**. Washington: ACS, 1989. p. 284–293.

PYE, E. K.; LORA, J. H. The Alcell process: a proven alternative to kraft pulping. **Tappi journal**, v. 74, p. 113–118, 1991.

QURESHI, N.; SAHA, B. C.; COTTA, M. A.; SINGH, V. An economic evaluation of biological conversion of wheat straw to butanol: A biofuel. **Energy Conversion and Management**, v. 65, p. 456–462, 2013.

RABELO, M. M. A.; PIRES, A. V.; SUSIN, I.; MENDES, C. Q.; DE OLIVEIRA, R. C.; FERREIRA, E. M. Digestibilidade dos nutrientes e parâmetros ruminiais de bovinos de corte alimentados com rações contendo bagaço de cana-de-açúcar obtido pelo método de extração por difusão ou por moagem convencional. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 37, n. 9, p. 1696–1703, 2008.

RAFIONE, T.; MARINOVA, M.; MONTASTRUC, L.; PARIS, J. The green integrated forest biorefinery: an innovative concept for the pulp and paper mills. **Applied Thermal Engineering**, v. 73, n. 1, p. 74–81, 2014.

REIN, P. W. A Comparison of Cane Diffusion and Milling. In: PROCEEDINGS OF THE SOUTH AFRICAN SUGAR TECHNOLOGISTS' ASSOCIATION ANNUAL CONGRESS, 1995, Durban. **Anais...**Durban: SASTA, 1995 p. 196-200.

REIS MACHADO, A. S.; SARDINHA, R. M. A.; DE AZEVEDO, E. G.; DA PONTE, M. N. High-pressure delignification of Eucalyptus wood by 1,4-dioxane-CO₂ mixtures. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 7, n. 2, p. 87–92, 1994.

ŘEZANKA, T.; SIGLER, K. Identification of very long chain fatty acids from sugar cane wax by atmospheric pressure chemical ionization liquid chromatography–mass spectroscopy. **Phytochemistry**, v. 67, n. 9, p. 916–923, 2006.

RIAZ, A.; SOO, C.; KIM, Y.; KIM, J. High-yield and high-calorific bio-oil production from concentrated sulfuric acid hydrolysis lignin in supercritical ethanol. **Fuel**, v. 172, p. 238–247, 2016.

ROJAS, J. Effect of polymorphism on the particle and compaction properties of microcrystalline cellulose. In: VAN DE VEN, T.; GODBOUT, L. (Ed.). **Cellulose** - medical, pharmaceutical and electronic applications. Rijeka: InTech, 2013. 314 p.

ROZENBERGA, L.; SKUTE, M.; BELKOVA, L.; SABLE, I.; VIKLE, L.; SEMJONOV, P.; SAKA, M.; RUKLISHA, M.; PAEGLE, L. Characterisation of films and nanopaper obtained from cellulose synthesised by acetic acid bacteria. **Carbohydrate Polymers**, v. 144, p. 33–40, 2016.

SACUI, I. A.; NIEUWENDAAL, R. C.; BURNETT, D. J.; STRANICK, S. J.; JORFI, M.; WEDER, C.; FOSTER, E. J.; OLSSON, R. T.; GILMAN, J. W. Comparison of the properties of cellulose nanocrystals and cellulose nanofibrils isolated from bacteria, tunicate, and wood processed using acid, enzymatic, mechanical, and oxidative methods. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 6, n. 9, p. 6127–6138, 2014.

SAINI, S.; BELGACEM, M. N.; SALON, M.-C. B.; BRAS, J. Non leaching biomimetic antimicrobial surfaces via surface functionalisation of cellulose nanofibers with aminosilane. **Cellulose**, v. 23, n. 1, p. 795–810, 2016a.

SAINI, S.; SILLARD, C.; NACEUR BELGACEM, M.; BRAS, J. Nisin anchored cellulose nanofibers for long term antimicrobial active food packaging. **RSC Advances**, v. 6, n. 15, p. 12422–12430, 2016b.

SAITO, T.; KIMURA, S.; NISHIYAMA, Y.; ISOGAI, A. Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. **Biomacromolecules**, v. 8, p. 2485–2491, 2007.

SANJUÁN, R.; ANZALDO, J.; VARGAS, J.; TURRADO, J.; PATT, R. Morphological and chemical composition of pith and fibers from mexican sugarcane bagasse. **Holz als Roh- und Werkstoff**, v. 59, p. 447–450, 2001.

SASAKI, M.; ADSCHIRI, T.; ARAI, K. Production of cellulose II from native cellulose by near- and supercritical water solubilization. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, n. 18, p. 5376–5381, 2003.

SASAKI, M.; FANG, Z.; FUKUSHIMA, Y.; ADSCHIRI, T.; ARAI, K. Dissolution and hydrolysis of cellulose in subcritical and supercritical water. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 39, n. 8, p. 2883–2890, 2000.

SEGAL, L.; CREELY, J. J.; MARTIN, A. E.; CONRAD, C. M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the x-ray diffractometer. **Textile Research Journal**, v. 29, n. 10, p. 786–794, 1959.

SHAO, W.; WANG, S.; LIU, H.; WU, J.; ZHANG, R.; MIN, H.; HUANG, M. Preparation of bacterial cellulose/graphene nanosheets composite films with enhanced mechanical performances. **Carbohydrate Polymers**, v. 138, p. 166–171, 2016.

SHUPE, A. M.; LIU, S. Ethanol fermentation from hydrolysed hot-water wood extracts by pentose fermenting yeasts. **Biomass and Bioenergy**, v. 39, p. 31–38, 2012.

SILVA, C. R.; ZANGIROLAMI, T. C.; RODRIGUES, J. P.; MATUGI, K.; GIORDANO, R. C.; GIORDANO, R. L. C. An innovative biocatalyst for production of ethanol from xylose in a continuous bioreactor. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 50, n. 1, p. 35–42, 2012.

SILVA, J. P. A.; MUSSATTO, S. I.; ROBERTO, I. C.; TEIXEIRA, J. A. Ethanol production from xylose by *Pichia stipitis* NRRL Y-7124 in a stirred tank bioreactor. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 28, n. 1, p. 151–156, 2011.

SILVA, M. F.; GONÇALVES, M. C.; MELLONI, M. N. G.; PERECIN, D.; LANDELL, M. G. A.; XAVIER, M. A.; PINTO, L. R. Screening sugarcane wild accessions for resistance to sugarcane mosaic virus (SCMV). **Sugar Tech**, v. 17, n. 3, p. 252–257, 2015.

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

SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Luffa cylindrica as a lignocellulosic source of fiber, microfibrillated cellulose, and cellulose nanocrystals. **BioResources**, v. 5, n. 2, p. 727–740, 2010a.

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

SYVERUD, K.; STENIUS, P. Strength and barrier properties of MFC films. **Cellulose**, v. 16, n. 1, p. 75–85, 2009.

TAIPALE, T.; ÖSTERBERG, M.; NYKÄNEN, A.; RUOKOLAINEN, J.; LAINE, J. Effect of microfibrillated cellulose and fines on the drainage of kraft pulp suspension and paper strength. **Cellulose**, v. 17, n. 5, p. 1005–1020, 2010.

TANG, Y.; YANG, S.; ZHANG, N.; ZHANG, J. Preparation and characterization of nanocrystalline cellulose via low-intensity ultrasonic-assisted sulfuric acid hydrolysis. **Cellulose**, v. 21, n. 1, p. 335–346, 2014.

TEIXEIRA, E. D. M.; BONDANCIA, T. J.; TEODORO, K. B. R.; CORRÊA, A. C.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. C. Sugarcane bagasse whiskers: extraction and characterizations. **Industrial Crops and Products**, v. 33, n. 1, p. 63–66, 2011.

TILBY, S. E. **Appts. for sepg. sugar cane pith from rind - has prim. flow from depithing station mixed with sec. flow from rind flow**. PCT n. WO 93/16806, 02 set. 1993.

TOEWS, K. L.; SHROLL, R. M.; WAI, C. M.; SMART, N. G. pH-Defining Equilibrium between Water and Supercritical CO₂. Influence on SFE of Organics and Metal Chelates. **Analytical Chemistry**, v. 67, n. 22, p. 4040–4043, 1995.

TOLONEN, L. K.; PENTTILÄ, P. A.; SERIMAA, R.; KRUSE, A.; SIXTA, H. The swelling and dissolution of cellulose crystallites in subcritical and supercritical water. **Cellulose**, v. 20, n. 6, p. 2731–2744, 2013.

TRIANA, O.; LEONARD, M.; SAAVEDRA, F.; FERNÁNDEZ, N.; GÁLVEZ, G.; PEÑA, E. **Atlas del bagazo de la caña de azúcar**. México: GEPLACEA/PNUD/ICIDCA, 1990. 143 p.

TUNC, M. S.; VAN HEININGEN, A. R. P. Hemicellulose extraction of mixed southern hardwood with water at 150 °C: effect of time. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 18, p. 7031–7037, 2008.

University of Maine (UMAINE). **The process development center: cellulose nanomaterials.** 2016. Disponível em: <<http://umaine.edu/pdc/cellulose-nano-crystals/>>. Acesso em: 2 mar. 2016.

VALLEJOS, M. E.; FELISSIA, F. E.; AREA, M. C.; EHMAN, N. V.; TARRÉS, Q.; MUTJÉ, P. Nanofibrillated cellulose (CNF) from eucalyptus sawdust as a dry strength agent of unrefined eucalyptus handsheets. **Carbohydrate Polymers**, v. 139, p. 99–105, 2016.

VALLEJOS, M. E.; ZAMBON, M. D.; AREA, M. C.; DA SILVA CURVELO, A. A. Low liquid–solid ratio (LSR) hot water pretreatment of sugarcane bagasse. **Green Chemistry**, v. 14, n. 7, p. 1982, 2012.

VAN DILLEWIJN, C. **Botany of sugarcane.** Weltham: Chronica Botanica, 1975. 371 p.

VARGAS BETANCUR, G. J.; PEREIRA, N. Sugar cane bagasse as feedstock for second generation ethanol production. Part I: Diluted acid pretreatment optimization. **Electronic Journal of Biotechnology**, v. 13, n. 3, p. 1–9, 2010.

VENA, P. F.; GÖRGENS, J. F.; RYPSTRA, T. Hemicelluloses extraction from giant bamboo prior to kraft and soda aq pulping to produce paper pulps, value-added biopolymers and bioethanol. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 44, n. 4-6, p. 153–163, 2010.

VIERA, R. G. P.; FILHO, G. R.; DE ASSUNÇÃO, R. M. N.; S. MEIRELES, C. da; VIEIRA, J. G.; DE OLIVEIRA, G. S. Synthesis and characterization of methylcellulose from sugar cane bagasse cellulose. **Carbohydrate Polymers**, v. 67, n. 2, p. 182–189, 2007.

WANG, B.; SAIN, M. Isolation of nanofibers from soybean source and their reinforcing capability on synthetic polymers. **Composites Science and Technology**, v. 67, n. 11-12, p. 2521–2527, 2007.

WANG, D. L.-K.; PATT, R. Alkaline sulfite-anthraquinone pulping of bagasse. **Holzforschung**, v. 43, n. 4, p. 261–264, 1989.

WANG, D. L.-K.; RAMIREZ, F.; PATT, R. Alkaline sulfite-anthraquinone pulping of bagasse with and without the addition of ethanol. **Holzforschung**, v. 41, n. 6, p. 383–388, 1987.

WANG, S.; GUO, X.; LIANG, T.; ZHOU, Y.; LUO, Z. Mechanism research on cellulose pyrolysis by Py-GC/MS and subsequent density functional theory studies. **Bioresource Technology**, v. 104, p. 722–728, 2012a.

WANG, Y.; WAN, J.; MA, Y.; HUANG, M. Hydrolysis kinetics characteristic of recycled fiber in subcritical water. **Bioresource Technology**, v. 105, p. 152–159, 2012b.

WERNER, K.; POMMER, L.; BROSTRÖM, M. Thermal decomposition of hemicelluloses. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 110, n. 13, p. 130–137, 2014.

WILLIAMS, D. F. Extraction with supercritical gases. **Chemical Engineering Science**, v. 36, n. 11, p. 1769–1788, 1981.

WIMMER, R.; DOWNES, G. M.; EVANS, R.; RASMUSSEN, G.; FRENCH, J. Direct effects of wood characteristics on pulp and handsheet properties of Eucalyptus globulus. **Holzforschung**, v. 56, n. 3, p. 244–252, 2002.

YADAV, K. R.; SHARMA, R. K.; KOTHARI, R. M. Preservation of bagasse through biotech approach for pulp and paper industry. **Indian Journal of Chemical Technology**, v. 10, p. 587–592, 2003.

ZANIN, G. M.; SANTANA, C. C.; BON, E. P. S.; GIORDANO, R. C. L.; DE MORAES, F. F.; ANDRIETTA, S. R.; DE CARVALHO NETO, C. C.; MACEDO, I. C.; FO, D. L.; RAMOS, L. P. Brazilian bioethanol program. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 84–86, n. 1–9, p. 1147–1162, 2000.

ZHANG, P. P.; TONG, D. S.; LIN, C. X.; YANG, H. M.; ZHONG, Z. K.; YU, W. H.; WANG, H.; ZHOU, C. H. Effects of acid treatments on bamboo cellulose nanocrystals. **Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering**, n. April, p. 258–261, 2014.

ZHAO, Y.; LU, W.; CHEN, J.; ZHANG, X.; WANG, H. Research progress on hydrothermal dissolution and hydrolysis of lignocellulose and lignocellulosic waste. **Frontiers of Environmental Science & Engineering**, v. 8, n. 2, p. 151–161, 2014.

ZHOU, M.; FAN, M.; ZHAO, Y.; JIN, T.; FU, Q. Effect of stretching on the mechanical properties in melt-spun poly(butylene succinate)/microfibrillated cellulose (MFC) nanocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 140, p. 383–392, 2016.

Apêndice A

Identificação dos picos de Pyr-GC-MS

	Component ID	Formula	RT (min)
1	Sulfur dioxide		1,811
2	2,5-dihydro-3-methyl- Furan		1,873
3	Pentadiene		1,939
4	Pentene		2,079
5	2-methyl- Furan		2,104
6	1,3-Cyclohexadiene		2,259
7	Benzene		2,341
8	2,5-dimethyl-furan		2,501
9	2-methyl-furan		2,761
10	Toluene		2,934
11	Isopropyl 2-methylacrylate		3,001
12	3-Butynoic acid		3,119
13	3-Furaldehyde		3,293
14	Furfural		3,491
15	2,4-Dimethyl-1-heptene		3,559

Component ID	Formula	RT (min)
16 2-Furanmethanol		3,693
17 ethylbenzene		3,850
18 p-Xylene		3,940
19 styrene		4,210
20 3,4-dihydro-2H-Pyran		4,462
21 1,2-Cyclopentanedione		4,587
22 5-methyl-2-furan-carboxaldehyde		5,164
23 Phenol		5,356
24 Alpha-methylstyrene		5,544
25 2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl		5,910
26 1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-		6,103
27 D-Limonene		6,170
28 Phenol, 2-methyl-		6,475

	Component ID	Formula	RT (min)
29	Phenol, 3-methyl-		6,789
30	2,5-furan-dicarboxaldehyde		6,879
31	furyl hydroxymethyl ketone		7,054
32	levoglucosenone		7,438
33	Naftalene		8,600
34	1,4:3,6-Dianhydro-.alpha.-d-glucopyranose		8,991
35	5-hydroxymethylfurfural		9,211
36	1,6-anhydr.beta.-D-Glucopyranose, (Levogluconan)		12,479
37	1,6-Anhydro-.alpha.-d-galactofuranose		13,823
38	Diethyl Phthalate		13,951
39	2-Propanone, 1,3-diphenyl-		16,025
40	2(3H)-Furanone, 5-ethyldihydro-5-methyl-		16,796
41	n-Hexadecanoic acid		17,813