

ORGANIZADORES

Vagner R. Botaro  
Jéssica S. Rodrigues

A DESCONSTRUÇÃO DOS  
**TECIDOS  
VEGETAIS**

E POSSIBILIDADES ATUAIS  
DE PRODUÇÃO DE NOVOS  
MATERIAIS



**Prof. Me. Gil Barreto Ribeiro (PUC Goiás)**  
Diretor Editorial  
Presidente do Conselho Editorial

**Dr. Cristiano S. Araujo**  
Assessor

**Larissa Rodrigues Ribeiro Pereira**  
Diretora Administrativa  
Presidente da Editora

#### **CONSELHO EDITORIAL**

Profa. Dra. Solange Martins Oliveira Magalhães (UFG)  
Profa. Dra. Rosane Castilho (UEG)  
Profa. Dra. Helenides Mendonça (PUC Goiás)  
Prof. Dr. Henryk Siewierski (UnB)  
Prof. Dr. João Batista Cardoso (UFG Catalão)  
Prof. Dr. Luiz Carlos Santana (UNESP)  
Profa. Me. Margareth Leber Macedo (UFT)  
Profa. Dra. Marilza Vanessa Rosa Suanno (UFG)  
Prof. Dr. Nivaldo dos Santos (PUC Goiás)  
Profa. Dra. Leila Bijos (UnB)  
Prof. Dr. Ricardo Antunes de Sá (UFPR)  
Profa. Dra. Telma do Nascimento Durães (UFG)  
Profa. Dra. Terezinha Camargo Magalhães (UNEB)  
Profa. Dra. Christiane de Holanda Camilo (UNITINS/UFG)  
Profa. Dra. Elisângela Aparecida Pereira de Melo (UFT)

VAGNER ROBERTO BOTARO

(COORDENAÇÃO EDITORIAL)

JÉSSICA DE SOUZA RODRIGUES

(ORGANIZAÇÃO EDITORIAL)

# **A DESCONSTRUÇÃO DOS TECIDOS VEGETAIS E POSSIBILIDADES ATUAIS DE PRODUÇÃO DE NOVOS MATERIAIS**

Goiânia-GO

**EDITORA ESPAÇO ACADÊMICO**

2019

Copyright © 2019 by Vagner Roberto Botaro, Jéssica de Souza Rodrigues (orgs.)

**Editora Espaço Acadêmico**

Endereço: Rua do Saveiro, Quadra 15, Lote 22, Casa 2

Jardim Atlântico - CEP: 74.343-510 - Goiânia/Goiás

CNPJ: 24.730.953/0001-73

Site: <http://editoraespacoacademico.com.br/>

**Contatos:**

Prof. Gil Barreto - (62) 98345-2156 / (62) 3946-1080

Larissa Pereira - (62) 98230-1212

**Diagramação:** Marcos Dígues

[www.diguesdiagramacao.com.br](http://www.diguesdiagramacao.com.br)

**Capa:**

Projetado por [lifeforstock.com](http://lifeforstock.com) – [freepik.com](http://freepik.com)

CIP - Brasil - Catalogação na Fonte

D448

A desconstrução dos tecidos vegetais e possibilidades atuais de produção de novos materiais / Coordenação editorial Vagner Roberto Botaro ; organização editorial Jéssica de Souza Rodrigues. – Goiânia : Editora Espaço Acadêmico, 2019.

134 p.

Inclui referências bibliográficas

ISBN: 978-65-5081-046-7

1. Tecido vegetal – utilização - derivados. I. Botaro, Vagner Roberto (coord.). II. Rodrigues, Jéssica de Souza (org.).

CDU 547.458.81

Índice para catálogo sistemático

1. Tecido vegetal - utilização - derivados ..... 547.458.81

O conteúdo da obra e sua revisão são de total responsabilidade dos autores.

**DIREITOS RESERVADOS**

É proibida a reprodução total ou parcial da obra, de qualquer forma ou por qualquer meio, sem a autorização prévia e por escrito dos autores.

A violação dos Direitos Autorais (Lei nº 9.610/98) é crime estabelecido pelo artigo 184 do Código Penal.

Impresso no Brasil | *Printed in Brazil*

2019

## AGRADECIMENTOS

Esse livro é fruto de uma experiência didática incomum. Nasceu de uma disciplina denominada Química da Madeira ministrada por mim, Prof. Vagner Botaro, para alunos de mestrado e doutorado. Uma proposta de que a avaliação seria a escrita de um livro cujos capítulos seriam elaborados de acordo com o interesse de cada um. E deu certo! Uma inovação nos meus 22 anos de magistério. Que venham outras experiências igualmente frutíferas como essa.

Os autores e organizadores aqui enunciados agradecem profundamente todos os alunos, professores e pesquisadores envolvidos com a confecção deste livro. Bem como, seus familiares por todo encorajamento para a finalização desta obra.

Os escritores reconhecem, também, o apoio e incentivo dos Programas de Pós-Graduação envolvidos na elaboração deste livro, sendo eles: Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (PPG-CM), Programa de Pós-Graduação em Planejamento e Uso dos Recursos Renováveis (PPGPUR), Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais (REDEMAT), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT) e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais (PPGECM).

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. E, também, ao processo nº 2016/19896-2, da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP). Declaramos aqui a suma importância destes órgãos de fomento para a conclusão deste trabalho.



## APRESENTAÇÃO

As biorrefinarias têm se mostrado cada vez mais importantes e atuais. O “velho conceito” de utilização apenas da celulose para fins comerciais como o mais importante componente presente nos tecidos vegetais tem sido descontinuado nas antigas indústrias de celulose e papel. O setor busca incessantemente alternativas para suprir o baixo consumo de papel de impressão observado nos últimos anos, em função da atual Era voltada, sobretudo, para a difusão de informações digitalizadas. Sendo assim, essa busca por materiais derivados dos principais componentes lignocelulósicos tem sido cada vez mais atual e importante. A desconstrução dos tecidos vegetais associada com o aproveitamento e obtenção de novos materiais potencialmente comercializáveis constituem o objetivo central desse livro. Durante os últimos anos, tenho tido junto com o meu Grupo de Pesquisa em Materiais Lignocelulósicos (GPML), o privilégio de trabalhar na busca de novos materiais derivados das principais macromoléculas vegetais. Muitos desses pesquisadores e antigos colaboradores são agora co-autores desse livro, o que para mim, responsável pelo grupo, é motivo de muito orgulho e sentimento de realização. Dentro desse contexto, a obtenção e aplicação de novos produtos com maior valor agregado derivados principalmente de celulose, lignina e polioses, são abordados. As possibilidades do uso de moléculas menores presentes nos extrativos é atual e também faz parte do conteúdo desse livro. Particularmente, o tema hidrogéis derivados de celulose tem nos acompanhado de maneira especial nos últimos e recen-

tes anos, e uma série de importantes trabalhos fazem parte do acervo intelectual do grupo e estão presentes em um capítulo dedicado ao tema. Novos desafios como o preparo de derivados de lignina, sobretudo espumas de C, também fazem parte do conteúdo do livro. Dessa forma, esperamos que os leitores possam se atualizar em relação as inúmeras possibilidades de preparo e aplicação de derivados dos lignocelulósicos. Uma boa leitura para todos.



## SUMÁRIO

- 11 CELULOSE E ALGUMAS DE SUAS APLICAÇÕES ATUAIS  
Ms. Joelen Osmari da Silva  
Ms. Vitor Hugo de Lima
- 29 NANOCRISTAIS DE CELULOSE: MÉTODOS DE OBTENÇÃO E APLICAÇÕES ATUAIS  
Ms. Jéssica de Souza Rodrigues  
Ms. Cristiane Carla Maciel  
Ms. Amanda de Sousa Martinez de Freitas
- 47 HIDROGÉIS DERIVADOS DE CELULOSE NATIVA E CELULOSE MODIFICADA QUIMICAMENTE  
Dr. André Martins Senna  
Dr. Vagner Roberto Botaro
- 69 LIGNINA: PROPRIEDADES E APLICAÇÕES  
Eng. Luísa Carvalho Pereira Araújo  
Ms. Jéssica de Souza Rodrigues
- 85 POLIOSES E SUAS APLICAÇÕES  
Ms. Roberta Ranielle Matos de Freitas  
Ms. Karina Palmizani do Carmo
- 99 USOS E APLICAÇÕES DOS EXTRATIVOS DA MADEIRA NA INDÚSTRIA  
Eng. Erick Phelipe Amorim  
Ms. Diego Aleixo da Silva
- 113 A INFLUÊNCIA DOS MACROCOMPONENTES LIGNOCELULÓSICOS NA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS POR MEIO DA PIRÓLISE  
Ms. Diego Aleixo da Silva  
Eng. Erick Phelipe Amorim





# CELULOSE E ALGUMAS DE SUAS APLICAÇÕES ATUAIS

**Ms. Joelen Osmari da Silva**

Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, campus de Sorocaba. Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais (PPGCM).

**Ms. Vitor Hugo de Lima**

Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, **campus** de Sorocaba. Programa de Pós-Graduação em Planejamento e Uso dos Recursos Renováveis (PPGPUR).

E-mail para correspondência: joelenosmari@gmail.com; vitor.ppgcm@gmail.com



## RESUMO

A celulose é um polímero de fonte renovável, atóxico, biodegradável e com possibilidade de desenvolvimento de derivados, o que a torna versátil, permitindo o desenvolvimento de diversos polímeros e consequentemente, possibilitando uma ampla gama de aplicações. Estudos demonstram que a celulose e seus derivados apresentam-se como materiais eficientes tanto para a substituição dos polímeros derivados de petróleo quanto para o desenvolvimento de novos polímeros. Desta forma, este capítulo trata da celulose, alguns derivados e aplicações atuais descritas em literatura.

**Palavras-chave:** Celulose. Derivados. Aplicações.

## 1 Introdução

A celulose é o composto polimérico natural mais abundante já descoberto, tratando-se de um carboidrato formado por unidades condensadas de glicose unidas por ligações glicosídicas, que são ligações covalentes resultantes da reação de condensação entre um carboidrato e um álcool (KLEMM *et al.*, 2005), possui alta massa molar, grau de polimerização na faixa de 15000 e forte tendência à formação de ligações de hidrogênio inter e intramoleculares (FENGEL; WEGENER, 1984).

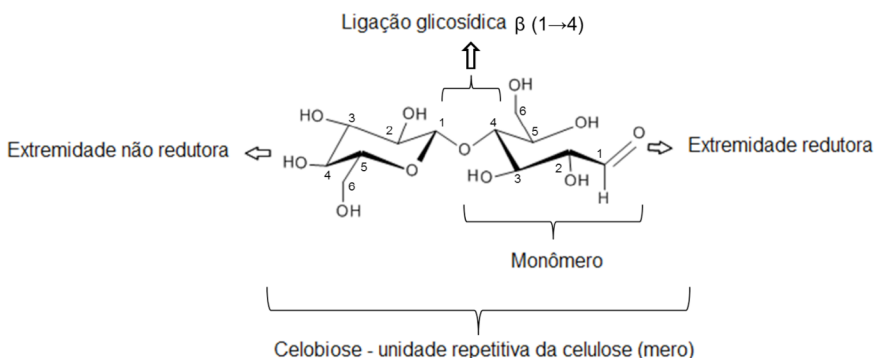
A celulose é o principal componente das fibras vegetais e, também, o polímero natural com maior ocorrência na natureza, sendo estimada uma produção anual de mais de 50 milhões de toneladas (SILVA, 2009; DUFRESNE, 2012a; HABIBI, 2010).

Foi descrita pela primeira vez em 1838 pelo químico Anselm Payen, como sendo um carboidrato formado por unidades condensadas de glicose (glicose, dextrose ou glicopirranose), cuja fórmula molecular e massa molar, são respectivamente  $C_6H_{10}O_5$  e 162 g/mol (KLEMM *et al.*, 2005).

A celulose é composta por meros denominados celobiose, anidro glicose sindiotática ou anidroglicopirranose, ligados através de ligações gli-

cosídicas  $\beta(1-4)$ , possuindo grupos hidroxila nas posições C-2, C-3 e C-6 (FENGEL; WEGENER, 1984). Os grupos terminais da cadeia polimérica possuem diferentes reatividades, sendo que o grupo C1 - OH possui propriedades redutoras, pois origina-se da conformação do anel da ligação intramolecular hemiacetal (piranose), enquanto o grupo C4 - OH não é redutor tratando-se do grupo funcional álcool (FENGEL; WEGENER, 1984). A Figura 1 ilustra a estrutura molecular da celulose, contendo as extremidades redutora e não redutora, mero, monômero e ligação glicosídica, assim como as localizações dos grupos hidroxila.

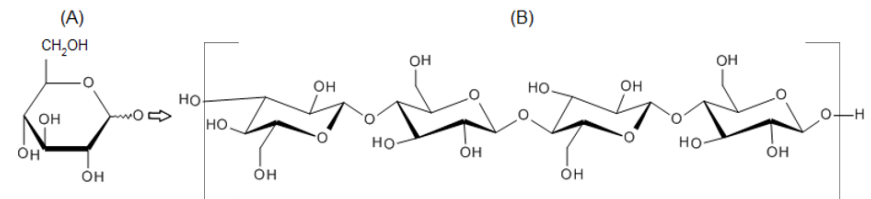
**Figura 1** - Estrutura molecular da celulose



Fonte: Elaborado pelos autores.

A *D-glicopiranosose* assume a conformação de cadeira  ${}^4C_1$ , como observado na Figura 2. Essa conformação é a que apresenta menor energia livre na molécula. Seus quatro átomos de carbono centrais se mantêm no eixo axial, enquanto os átomos de hidrogênio se apresentam perpendicularmente ao eixo central dos carbonos, de modo que as hidroxilas ficam expostas no eixo equatorial. Esta conformação facilita a ocorrência de ligações de hidrogênio, sejam elas entre as moléculas da mesma cadeia ou de cadeias adjacentes.

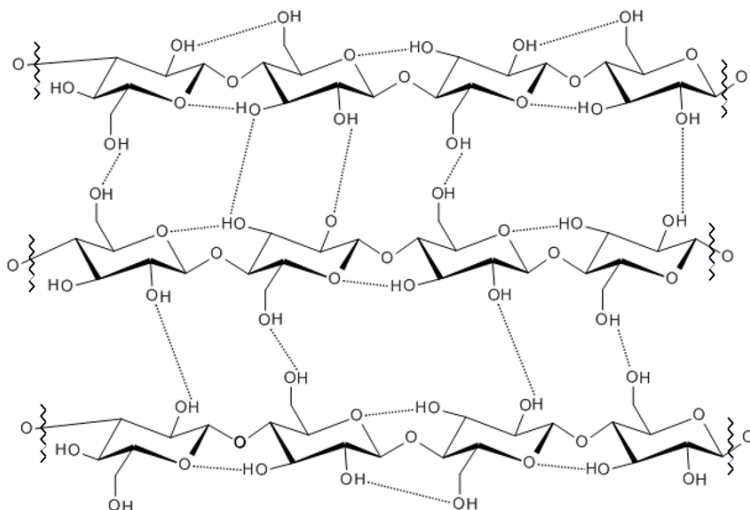
**Figura 2** - Conformações da celulose: (A) Molécula de glicose, (B) Celobiose



Fonte: Elaborado pelos autores.

As ligações entre as moléculas da mesma cadeia ou de cadeias adjacentes são conhecidas como intramoleculares e intermoleculares, respectivamente. As hidroxilas responsáveis pela interação das moléculas na realização destas ligações são observadas em C2, C3 e C6. A Figura 3 apresenta uma ilustração de como ocorrem essas interações.

**Figura 3** - Ligações de hidrogênio entre cadeias de celulose, (A) Ligações intramoleculares, (B) Ligações Intermoleculares



Fonte: Elaborado pelos autores.

As ligações intramoleculares são responsáveis em conferir propriedades mecânicas de rigidez e resistência para a cadeia de celulose, enquanto as intermoleculares são responsáveis pela formação de microfibrilas e expansão das cadeias como macromoléculas. Essas ligações tornam a celulose insolúvel em diversos solventes, inclusive a água apesar de ser um polímero hidrofílico, devido ao alto nível de interação que ocorre numa ligação de hidrogênio. Assim, também, são criadas zonas cristalinas ao longo das cadeias, o que classifica as fibras de celulose como um material semicristalino devido à presença de zonas amorfas e cristalinas ao longo das cadeias (FENGEL; WEGENER, 1989; KLEMM *et al.*, 2005).

As microfibrilas de celulose são formadas quando ocorrem ligações de hidrogênio (H) entre as cadeias de celulose. Estas ligações são realizadas pelos seis grupos hidroxilas (O-H) presentes nas unidades de celobiose. As microfibrilas de celulose medem em torno de 10 – 30 nm de diâmetro e se apresentam no modo de empacotamento destas cadeias. Este empacotamento pode variar entre 30 a 100 cadeias de celulose paralelas interligadas pelas ligações de hidrogênio e apresentam regiões amorfas e cristalinas ao longo do seu comprimento (DUFRESNE, 2012b; SILVA, 2009).

A glicose apresenta uma cadeia de 6 carbonos, sendo a hidroxila do C2 posicionada a direita do carbono assimétrico, o que a classifica como *D-glicose*. Quando duas moléculas de *D-glicose* se ligam na condição  $\beta$ , ou seja, de modo que ocorra rotação de  $180^\circ$  do plano de uma molécula para outra, essa ligação ocorre entre os carbonos C1 e C4, e a ligação é conhecida por ligação  $\beta$ -1,4-glicosídica. A ligação entre duas moléculas de glicose na condição  $\beta$ -1,4 é responsável pela formação do “mero” da celulose, chamada de celobiose. A celobiose é a menor unidade possível de celulose, sua unidade monomérica (KLEMM *et al.*, 2005).

Possui possibilidade de aplicação nas mais diversas áreas devido às propriedades como alta rigidez, biodegradabilidade, alvura, fonte renovável, facilidade de processamento e derivação entre diversas outras (SOUZA *et al.*, 2015).

Embora ainda não houvesse uma definição de celulose, sabe-se que esta é explorada há milhares de anos para a fabricação de materiais para

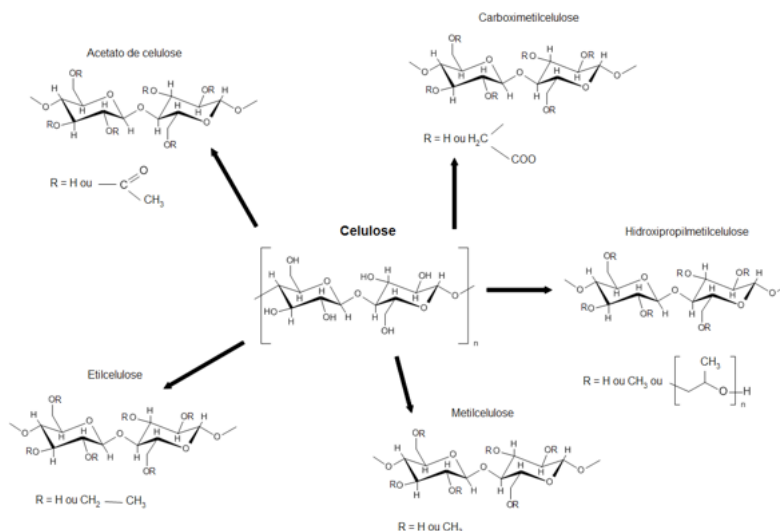


construção, tecidos e papel. No entanto, atualmente, o crescente desenvolvimento em todas as áreas exige a criação de materiais celulósicos avançados, ecologicamente corretos, funcionalizados e com propriedades bastante específicas de acordo com as aplicações, tais como fibras, nanofibras, membranas, filmes, hidrogéis, aerogéis e compósitos (LONG *et al.*, 2018).

## 2 Derivados de celulose

Devido às ligações de hidrogênio inter e intramoleculares que ocorrem nas cadeias da celulose, a mesma é insolúvel na maioria dos solventes (LIU *et al.*, 2015). Desta forma, a substituição dos grupos hidroxila por grupos menos polares tem sido bastante utilizada (MORGADO *et al.*, 2011), podendo produzir derivados como ésteres, éteres, alcoolatos e diversos outros complexos de forma relativamente simples, apenas reagindo os grupos hidroxilas (FENGEL; WEGENER, 2003). Os derivados de celulose cujas inovações serão tratadas neste capítulo estão na Figura 4.

**Figura 4** - Alguns dos principais derivados da celulose



Fonte: Elaborado pelos autores.

Tal substituição proporciona a introdução de novas funções químicas nas moléculas de celulose, cujos produtos resultantes são chamados de derivados de celulose. Inúmeras reações são possíveis, contudo as principais são a esterificação, eterificação, oxidação, grafitação por copolimerização e ligações cruzadas (KLEMM *et al.*, 1998a).

As principais reações químicas que ocorrem sem alteração da cadeia principal da celulose estão a esterificação e a eterificação, nas quais os grupos hidroxilas são total ou parcialmente substituídos por ésteres ou éteres, respectivamente, possibilitando sua solubilização em solventes como água, acetona e álcool (KLEMM *et al.*, 1998a).

A ligação cruzada ou *cross linking*, ocorre com a formação de ligações covalentes entre as cadeias de celulose devido a esterificação, eterificação ou oxidação da celulose, que confere maior resistência a úmido e estabilidade dimensional à mesma (KLEMM *et al.*, 1998b).

A grafitação por copolimerização é iniciada pela produção de um centro ativo na cadeia celulósica, geralmente gerando a uma estrutura ramificada. Ocorre devido à ligação covalente de um polímero à estrutura da celulose, que por sua vez, influenciará nas propriedades de superfície e reológicas da celulose.

### 3 Aplicações da celulose e alguns dos seus derivados na última década

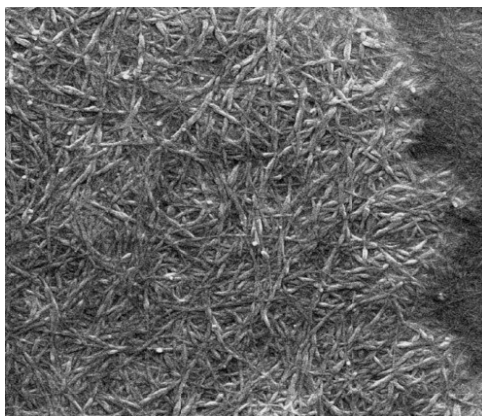
O aerogel de celulose é um material sólido poroso preparado pelo processo sol-gel, o que permite manter a estrutura porosa 3D. Possui vantagens como maior resistência à compressão e biodegradabilidade em relação aos demais aerogéis existentes, que são feitos de sílica ou polímeros sintéticos. Pode ser utilizado em adsorção e separação de óleo ou água, isolamento térmico, diversos materiais biomédicos, entre outras (LONG *et al.*, 2018).

Membranas de grafeno-celulose são supercapacitores flexíveis formadas por nanofolhas de grafeno e fibras de celulose entrelaçadas em uma rede tridimensional. Possui excelente flexibilidade, boa capacidade espe-

cífica e desempenho de potência e excelente estabilidade cíclica. Pode ser dobrada até mil vezes sem perda significativa de estabilidade, é leve e flexível, o que a torna ideal para aplicação em eletrônicos flexíveis (WENG *et al.*, 2011).

Os nanocristais de celulose, também conhecidos como *nanowhiskers*, são constituídos de domínios cristalinos de celulose extraídos em escala manométrica, desta forma, os defeitos associados à estrutura vegetal podem ser removidos, fazendo com que suas propriedades sejam consideravelmente diferentes das da celulose. Os nanocristais de celulose são utilizados atualmente em embalagens, agricultura, alimentos, automobilismo, aeronáutica, entre outras áreas. Tem gerado um grande interesse, pois são de fácil obtenção e podem ser extraídos de resíduos agroindustriais como bagaço de cana-de-açúcar, palha de arroz e palha de milho (PEREIRA *et al.*, 2014). A Figura 5 mostra a microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo de nanocristais de celulose.

**Figura 5** - Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo de nanocristais de celulose

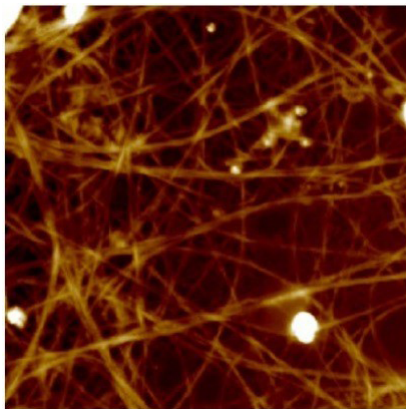


Fonte: Elaborado pelos autores.

As nanofibrilas de celulose são as menores unidades estruturais das fibras vegetais, constituídas por um longo feixe de cadeias celulósicas. Tem

sido utilizadas em diversas áreas, mas principalmente como agentes de reforço em nanocompósitos (FERREIRA *et al.*, 2017). Devido ao aumento da área superficial, as nanofibrilas apresentam distintas propriedades ópticas, mecânicas, elétricas e químicas em relação à celulose (HUBBE *et al.*, 2008; KAMEL, 2007). Atualmente tais nanofibrilas são utilizadas como reforço em polímeros, liberação de fármacos, embalagens alimentícias, barreira para gases entre diversas outras aplicações (ABDUL KHALIL *et al.*, 2014). A Figura 6 mostra a microscopia de força atômica de nanofibrilas (nanofibras) de celulose.

**Figura 6 - Microscopia de força atômica (AFM) de nanofibrilas (nanofibras) de celulose**



Fonte: Elaborado pelos autores.

As nanofibrilas de celulose tem sido utilizadas para o desenvolvimento de hidrogéis citocompatíveis, pois possui propriedades que possibilitam a obtenção de arcabouços 3D. Tal hidrogel apresenta citocompatibilidade sem adição de fatores de crescimento e permite a diferenciação de células hepáticas humanas. Desta forma, este arcabouço pode ser utilizado para testes de produtos químicos, fármacos, terapia celular e engenharia de tecidos hepáticos (BHATTACHARYA *et al.*, 2012).

A nanocelulose pode ser aplicada em embalagens flexíveis a partir de diferentes processos. De acordo com cada processo a suspensão de nanocelulose pode interagir com o substrato de diferentes maneiras, seja como agente de barreira como no caso de “*casting*” ou “*coating*” onde ocorre a deposição da suspensão sobre um substrato. Exemplos de substratos podem ser PLA (poli ácido láctico), PEBD (polietileno de baixa densidade), PEAD (polietileno de alta densidade), PP (polipropileno), entre outros filmes poliméricos, gerando assim um material composto multicamadas (JONHANSSON *et al.*, 2012; HUBBE *et al.*, 2017).

A principal vantagem dos derivados da celulose, é que ao contrário da celulose, eles podem ser utilizados como matriz polimérica para inúmeros reforços, na presença de aditivos ou não, o que possibilita aplicações variadas, das mais simples às mais complexas.

Raicopol *et al.* (2019) desenvolveram membranas nanocompósitas (AC/Mg-Al LDH) em camadas de hidróxido duplo Mg-Al intercalado com dodecil sulfato de sódio à uma matriz de acetato de celulose, aumentando a hidrofília, porosidade e permeabilidade à água e melhorando as propriedades mecânicas e térmicas, em relação ao acetato de celulose puro. O nanocompósito resultante mostrou-se eficiente para a remoção de tetraciclina e diclofenaco sódico da água.

Ghaseminezhad *et al.* (2018) desenvolveram um nanocompósito de óxido de grafeno/acetato de celulose (OG-AC) em forma de membrana para osmose reversa para dessalinização da água do mar, na qual nanogrãos (com tamanho de grão de 2,7 nm) de óxido de grafeno foram adicionados à matriz de acetato de celulose. Membranas com adição de até 1% em peso de óxido de grafeno apresentaram melhora em propriedades como resistência mecânica, estabilidade térmica, hidrofília e rejeição aos sais. Desta forma, apresentando um excelente potencial para dessalinização de água do mar.

Peng *et al.* (2018) descrevem que não há uma classe de nanomateriais ópticos de acetato de celulose, assim, desenvolveram nanopartículas de acetato de celulose extremamente brilhantes que podem ser utilizadas em análises de imagem *in vivo*. A fluorescência destas nanopartículas pode

ser verificada dentro do espectro do ultra-violeta, visível e infravermelho próximo, além disso, podem ser funcionalizadas com pequenas biomoléculas e/ou fluoróforos para marcação e rastreamento de tumores. Tal material apresenta, em relação aos demais materiais com esta função, síntese simples, tamanho ótimo de partículas para aplicação *in vivo* (entre 50 e 90 nm), biocompatibilidade, baixo custo e apresenta compatibilidade com diversas biomoléculas, drogas e fluoróforos, permitindo o desenvolvimento de uma nova família de materiais ópticos.

Com o intuito de aumentar o tempo de prateleira dos alimentos, Carvalho *et al.* (2017) desenvolveram embalagens ativas, que podem retardar ou até inibir a microbiota e as reações de superfície dos alimentos, utilizando acetato de celulose com adição de curcumina. Nestes filmes, o acetato de celulose libera de maneira controlada a curcumina, que possui propriedades antimicrobianas. A adição da curcumina ao acetato de celulose reduziu as propriedades mecânicas dos filmes, não afetou a permeação ao gás carbônico. O efeito antimicrobiano dos filmes não foi analisado, contudo, Tuba Ak e İlhami Gülçin (2008) demonstraram que a curcumina é eficaz para minimizar ou prevenir oxidação lipídica de alimentos, mantendo assim, a qualidade nutricional.

Tecidos inteligentes funcionalizados com hidrogéis de derivados de celulose são ambientalmente sensíveis e podem responder a uma variedade de estímulos como temperatura, pH, liberação controlada de drogas e nutrientes, umidade, entre outros. Trata-se de carboximetilcelulose como sal de sódio (NaCMC), que demonstra sensibilidade ao pH, forças iônicas e boa capacidade de inchamento, cujas moléculas emaranham-se a altas concentrações, resultando em um gel termorreversível que responde a estímulos externos através de absorção e liberação de água (GORGIEVA; KOKOL, 2011).

Cerrutti e Frollini (2009) utilizaram a carboximetilcelulose (CMC), um éter derivado da celulose, como polieletrólito para estabilização de suspensões aquosas de óxido de alumínio (alumina), atuando como agente dispersante, pois as cargas presentes na carboximetilcelulose impedem o

agrupamento das partículas, reduzindo a viscosidade e o diâmetro, além de alterar o perfil elétrico superficial das mesmas.

A hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) tem se apresentado promissora em aplicações biomédicas. Boyer *et al.* (2017) utilizaram a HPMC para o desenvolvimento de um hidrogel híbrido com quitosana, destinado a regeneração de cartilagens, cujos resultados foram promissores em culturas celulares em 3D, e as análises *in vivo* demonstraram a formação de um tecido semelhante à cartilagem, sendo assim, um candidato promissor para promover regeneração.

Wrona *et al.* (2017) utilizou filmes de HPMC reforçados com nanopartículas de poliláctico (PLA) para liberação controlada de antioxidantes em embalagens ativas para inibir a oxidação lipídica, que segundo os autores, é a principal causa de deterioração dos alimentos com altos teores de gordura, desta forma, embalagens fabricadas a partir de tais filmes poderão contribuir para prolongar a vida de prateleira de produtos gordurosos.

A metilcelulose tem se destacado em diversas aplicações biomédicas, em especial em hidrogéis metilcelulose/ácido hialurônico (MC/AH), utilizados para aplicação em arcabouços impressos em 3D para cultura celular (LAW *et al.*, 2018), para reparo de feridas dérmicas (MURPHY *et al.*, 2012; MAYOL *et al.*, 2014), reparo da retina (BALLIOS *et al.*, 2010; BALLIOS *et al.*, 2015) e reparo de medula espinhal (WANG *et al.*, 2009). Há estudos também de hidrogel de metilcelulose com nanopartículas de fosfato de cálcio para regeneração óssea (KIM *et al.* 2018) e de hidrogel de metilcelulose com hialuronano para liberação controlada de biomoléculas para o cérebro, medula espinhal e retina com o intuito de promover sobrevivência celular e consequente reparação tecidual (HO *et al.*, 2019).

A maioria das pesquisas atuais com etilcelulose, estão voltadas para suas propriedades como oleogeladora, que permite liberação controlada em diversas moléculas lipossolúveis, demonstrando um grande potencial para aplicações alimentícias e farmacêuticas, sendo o único gelificador polimérico que pode ser disperso diretamente em fase oleosa, além de possuir propriedades facilmente manipuláveis (GRAVELLE; MARANGONI, 2018).

## 4 Considerações finais

A celulose possui, além dos citados neste capítulo, muitos derivados, os quais possuem diversas propriedades e aplicações em praticamente todas as áreas de estudo, contudo, como não é possível tratar de todas em apenas um capítulo, o mesmo foi destinado às aplicações principais ou com maior grau de inovação.

Com o avanço das indústrias em relação aos processos de biorrefinaria e a constante necessidade de proteção ambiental, os produtos obtidos através de fontes renováveis podem ganhar destaque em diversos segmentos. Desta forma, a celulose e seus derivados apresentam-se como excelentes alternativas para a obtenção de produtos visando a sustentabilidade e economia circular em mercados de consumo predominantemente movidos por materiais de origem fóssil

## REFERÊNCIAS

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.

Ak, T.; GÜLÇİN, İ. Antioxidant and radical scavenging properties of curcumin. **Chemico-Biological Interactions**, v. 174, n. 1, p. 27-37, 2008.

BALLIOS, B. G.; COOKE, M. J.; DONALDSON, L.; COLES, B. L. K.; MORSHEAD, C. M.; VAN DER KOOY, D.; SHOICHET, M. S. A Hyaluronan-Based Injectable Hydrogel Improves the Survival and Integration of Stem Cell Progeny following Transplantation. **Stem Cell Reports**, v. 4, p. 1031-1045, 2015.

BALLIOS, B. G.; COOKE, M. J.; VAN DER KOOY, D.; SHOICHET, M. S. A hydrogel-based stem cell delivery system to treat retinal degenerative diseases. **Biomaterials**, v. 31, p. 2555-2564, 2010.

BHATTACHARYA, M.; MALINEN, M. M.; LAUREN, P.; LOU, Y.-R.; KUISMA, S. W.; KANNINEN, L.; LILLE, M.; CORLU, A.; GUGUEN-GUILLOUZO, C.;



IKKALA, O.; LAUKKANEN, A.; URTTI, A.; YLIPERTTULA, M. Nanofibrillar cellulose hydrogel promotes three-dimensional liver cell culture. **Journal of Controlled Release**, v. 164, p. 291–298, 2012.

BOYER, C.; LESOEUR, J.; SOURICE, S.; VINATIER, C.; RÉTHORÉ, G.; BARREAU, P.; FUSELLIER, M.; GEFFROY, O.; WEISS, P.; GAUTHIER O.; GUICHEUX, J. SI-HPMC/Si-Chitosan hybrid hydrogel for cartilage regenerative medicine: From in vitro to in vivo assessments in nude mice and canine model of osteochondral defects. **Osteoarthritis and Cartilage**, v. 25, p. 77, 2017.

CARVALHO, D. de M.; TAKEUCHI, K. P.; GERALDINE, R. M.; MOURA, C. J. de; SILVEIRA, M. F. A. Filme ativo de acetato de celulose incorporado com nanosuspensão de curcumina. **Polímeros**, n. 27 (número especial), p. 70–76, 2017.

CERRUTTI, B. M.; FROLLINI, E. Carboximetilcelulose como agente de estabilização de suspensões cerâmicas. *In: 10º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS*, Foz do Iguaçu – PR, 2009. **Anais [...]** Foz do Iguaçu – PR, 2009.

DUFRESNE, A. Cellulose and potential reinforcement: Polysaccharides. **Nanocellulose: From nature to high performance tailored materials**. 1. ed. Berlin: De Gruyter, 2012a. cap. 1, p. 01-04.

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

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**. Berlin: Walter de Gruyter, 1984.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions**. Berlin/New York: Walter de Gruyter, 1989.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**. Munchen: Kessel, 2003.

FERREIRA, C. M.; MOREIRA, F. K. V.; LUCAS, A. A.; MATTOSO, L. H. C. Bio-nanocompósitos pectina/nanofibrilas de celulose produzidos por casting contínuo. **Embrapa Instrumentação**. São Carlos-SP. *In: IX WORKSHOP DE NANOTECNOLOGIA APLICADA AO AGRONEGÓCIO*, 21 a 22 de Novembro de 2017.

GHASEMINEZHAD, S.M.; BARIKANI, M.; SALEHIRAD, M. Development of graphene oxide-cellulose acetate nanocomposite reverse osmosis membrane for seawater desalination. **Composites**, part B, 2018.

GORGIEVA, S; KOKOL, V. Synthesis and application of new temperature-responsive hydrogels based on carboxymethyl and hydroxyethyl cellulose derivatives for the functional finishing of cotton knitwear. **Carbohydrate Polymers**, v. 85, p. 664–673, 2011.

GRAVELLE, A. J.; MARANGONI, A. G. Ethylcellulose Oleogels: Structure, Functionality, and Food Applications. **Advances in Food and Nutrition Research**, p. 1–56, 2018.

HABIBI, Y.; LUCIA, L. A.; ROJAS, O. J. Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly and Applications. **Chemical Reviews**, USA, v. 110, n. 6, p. 3479-3497, 2010.

HO, M. T.; TEAL, C. J.; SHOICHET, M. S. A Hyaluronan/Methylcellulose-Based Hydrogel for Local Cell and Biomolecule Delivery to the Central Nervous System. **Brain Research Bulletin**, 2019.

HUBBE, M. A.; FERRER, A.; TYAGI, P.; YIN, Y.; SALAS, C.; PAL, L.; ROJAS, O. J. **Nanocellulose in thin films, coatings, and plies for packaging applications: A review**. **BioResources**, v. 12, p. 2143-2233, 2017.

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

JONHANSSON, C.; BRAS, J.; MONDRAGON, I.; NECHITA, P.; PLACKETT, D.; SIMON, P.; SVETEC, D. G.; VIRTANEM, S.; BASCHETTI, M. G.; BREEN, C.; CLEGG, F.; AUCEJO, S. **Renewable fibers and bio-based materials for packaging applications – A review of recent developments**. **BioResources**, v. 7, p. 2506–2552, 2012.

KAMEL, S. Nanotechnology and its applications in lignocellulosic composites: a mini review. **Polymer Letters**, v. 1, n. 9, p. 546–575, 2007.

KIM, M. H.; KIM, B. S.; PARK, H.; LEE, J.; PARK, W. H. Injectable methylcellulose hydrogel containing calcium phosphate nanoparticles for bone regeneration. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 109, p. 57–64, 2018.

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.

KLEMM, D.; PHILIPP, B.; HEINZE, T.; HEINZE, U.; WAGENKNECHT, W. **Comprehensive Cellulose Chemistry**. Volume 1: Fundamentals and Analytical Methods. Weinheim: Wiley-VCH, 1998(a).

KLEMM, D.; PHILIPP, B.; HEINZE, T.; HEINZE, U.; WAGENKNECHT, W. **Comprehensive Cellulose Chemistry**. Volume 2: Functionalization of cellulose. Weinheim: Wiley-VCH, 1998(b).

LAW, N.; DONEY, B.; GLOVER, H.; QIN, Y.; AMAN, Z. M.; SERCOMBE, T. B.; LIEW, L. J.; DILLEY, R. J.; DOYLE, B. J. Characterisation of hyaluronic acid methylcellulose hydrogels for 3D bioprinting. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 77, p. 389–399, 2018.

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

LONG, L.-Y.; WENG, Y.-X.; WANG, Y.-Z. Cellulose Aerogels: Synthesis, Applications, and Prospects. **Polymers**, v. 10, 2018.

MAYOL, L.; DE STEFANO, D.; DE FALCO, F.; CARNUCCIO, R.; MAIURI, M. C.; DE ROSA, G. Effect of hyaluronic acid on the thermogelation and biocompatibility of its blends with methyl cellulose. **Carbohydrate Polymers**, v. 112, p. 480–485, 2014.

MORGADO, D. L.; MARTINS, V. DA C. A.; PLEPIS, A. M. DE G.; FROLLINI, E. Agregação de Cadeias de Acetatos de Celulose em LiCl/DMAc: Avaliação via Viscosimetria. **Polímeros**, v. 21, n. 2, p. 142–145, 2011.

MURPHY, S.V.; A. SKARDAL; A. ATALA, Evaluation of hydrogels for bio-printing applications. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, 2012, v. 101, n. 1, p. 272–84.

PENG, B.; ALMEQDADI, M.; LAROCHE, F.; PALANTAVIDA, S.; DOKUKIN, M.; ROPER, J.; YILMAZ, O. H.; FENG, H.; SOKOLOV, I. Ultrabright fluorescent cellulose acetate nanoparticles for imaging tumors through systemic and topical applications. **Materials Today**. 2018.

PEREIRA, F. V.; PAULA, E. L.; MESQUITA, J. P.; LUCAS, A. A.; MANO, V. Bio-nanocompósitos preparados por incorporação de nanocristais de celulose em polímeros biodegradáveis por meio de evaporação de solvente, automontagem ou eletrofição. **Química Nova**, v. XY, n. 00, p. 1-11, 2014.

RAICOPOL, M. D; ANDRONESCU, C.; VOICU, S.I.; VASILE, E.; PANDELE, A. M. Cellulose acetate/layered double hydroxide adsorptive membranes for efficient removal of pharmaceutical environmental contaminants. **Carbohidrate Polimers**. 2019.

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

SOUZA, D. T. de; CARVALHO, L. A.; VALADARES, L. F. **Celulose**: Pontos de vista. Embrapa Agroenergia. Brasília-DF, julho de 2015. ISSN 2177-4439.

WANG, Y.; LAPITSKY, Y.; KANG, C. E.; SHOICHET, M. S. Accelerated release of a sparingly soluble drug from an injectable hyaluronan–methylcellulose hydrogel. **Journal of Controlled Release**, v. 140, p. 218–223, 2009.

WENG, Z.; SU, Y.; WANG; D.-W.; LI, F.; DU, J.; CHENG, H.-M. Graphene–Cellulose Paper Flexible Supercapacitors. **Advanced Energy Materials**, v. 1, p. 917–922, 2011.

WRONA, M.; CRAN, M. J.; NERÍN, C.; BIGGER, S. W. Development and characterisation of HPMC films containing PLA nanoparticles loaded with green tea extract for food packaging applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 156, p. 108–117, 2017.



# NANOCRISTAIS DE CELULOSE: METÓDOS DE OBTENÇÃO E APLICAÇÕES ATUAIS

**Ms. Jéssica de Souza Rodrigues**

Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), *campus* de Sorocaba. Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais (PPGCM).

**Ms. Cristiane Carla Maciel**

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP) *campus* Sorocaba. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT)

**Ms. Amanda de Sousa Martinez de Freitas**

Universidade Federal de São Paulo - UNIFESP, *campus* São José dos Campos. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos *Materiais* (PPGECM)

E-mails para correspondência: [jessica\\_rodrigues@yahoo.com.br](mailto:jessica_rodrigues@yahoo.com.br); [kriscarla91@hotmail.com](mailto:kriscarla91@hotmail.com); [amandasq@hotmail.com](mailto:amandasq@hotmail.com).



## RESUMO

Os nanocristais de celulose são amplamente investigados em trabalhos científicos devido, principalmente, ao interesse na aplicação como nano reforço, uma vez que podem gerar propriedades mecânicas superiores em compósitos. Além disso, esses materiais são menos agressivos ao meio ambiente, e podem ser isolados de diversas fontes, como plantas *in natura* e até de resíduos agroindustriais, como uma forma de valorização desse tipo de resíduo. Os NCCs são aplicados em diversas áreas como nos setores: biomédico, de energia, de eletrônica, odontológico, entre outros. Estando presentes na fabricação de bioembalagens, filmes biodegradáveis, aerogéis, liberação de drogas, biomarcadores, biossensores. O presente capítulo traz uma revisão bibliográfica científica sobre nanocristais de celulose, onde serão contempladas as diversas formas de obtenção e as aplicações atuais do material.

**Palavras-chave:** Nanocristais de celulose (NCCs). Nanoreforço. Bio-compósito.

## 1 Introdução

Por volta da década de 90, ressurgiu a investigação sobre isolamento de cristais de celulose devido ao interesse na aplicação desses cristais como carga de reforço em matrizes poliméricas, os quais apresentaram potencial para gerar compósitos com melhores propriedades mecânicas e, ao mesmo tempo, atender à demanda de materiais menos agressivos ao meio ambiente (MOON *et al.*, 2011).

Os nanocristais de celulose (NCCs) são partículas altamente cristalinas, que possuem aparência de agulhas com diâmetro de 5 a 30 nm, porém suas características podem variar de acordo com o tipo de planta e com o método de extração. Apresentam alta rigidez, resistência mecânica e baixa densidade se comparados com outras cargas mais comumente usadas em

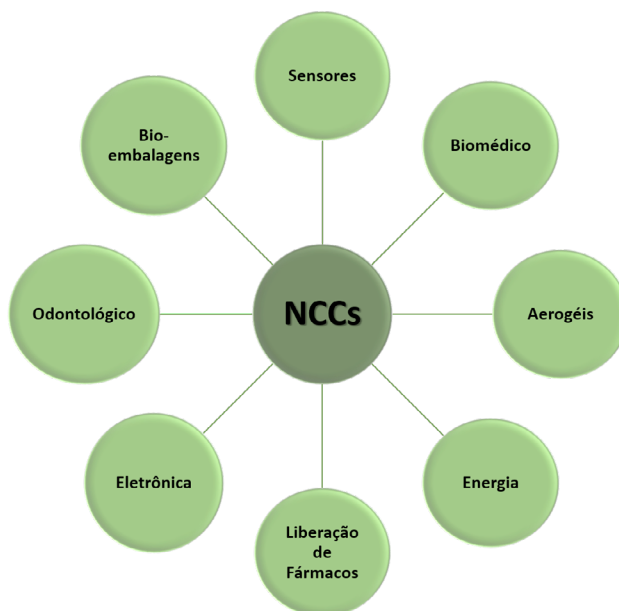
matrizes poliméricas como fibras de vidro, por exemplo, (SIQUEIRA *et al.*, 2009; MELIKOĞLU *et al.*, 2019).

Os NCCs, além de ser isolados de plantas *in natura*, têm a vantagem de poderem ser isolados a partir de uma diversidade de materiais: resíduos alimentícios como o bagaço de cana-de-açúcar (KUMAR *et al.*, 2014), casca de tomate (JIANG; HSIEH, 2015), casca de abacaxi (DAI *et al.*, 2018) e casca de cítricos (NAZ *et al.*, 2016), provenientes dos resíduos industriais.

O processo de isolamento dos NCCs é encontrado na literatura geralmente em três etapas principais: i) pré-tratamento, o qual envolve lavagem e trituração, ii) purificação, envolvendo tratamento alcalino e branqueamento (remoção da hemicelulose e a lignina das paredes celulares e para obter  $\alpha$ -celulose de elevada pureza) e iii) a extração de NCCs, envolvendo a técnica de hidrólise com ácido sulfúrico (ou outro tipo de ácido forte) para a estabilidade das suspensões obtidas, onde as regiões amorfas são hidrolisadas, e as regiões cristalinas apresentam maior resistência ao ataque ácido e, finalmente, centrifugação e ultrassom para obtenção dos NCCs de tamanhos adequados (ELAZZOUZI-HAFRAOUI *et al.*, 2008).

A ampla utilização dos NCCs implica na fabricação de materiais de embalagem biocompósitos (XU *et al.*, 2018), biomédicos (FRAGAL *et al.*, 2016), e os setores de energia e eletrônica (XIONG *et al.*, 2016). A Figura 1 apresenta as diversas áreas de aplicações dos NCCs. Neste capítulo abordaremos um estudo sobre nanocristais de celulose, desde a obtenção até a aplicação.

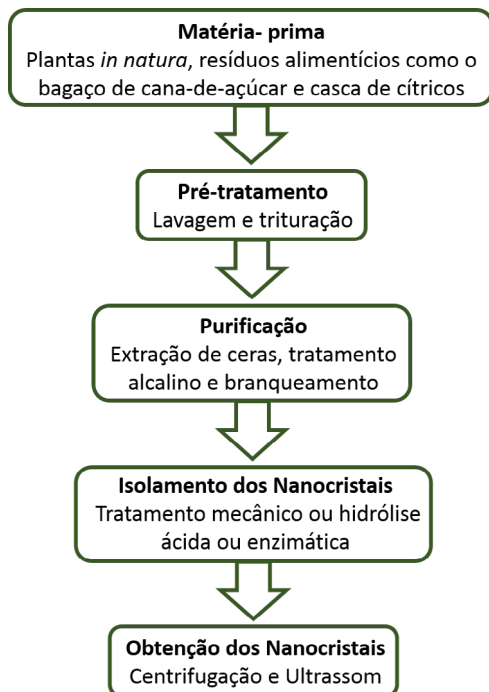


**Figura 1** - Diferentes aplicações a partir nanocristais de celulose

Fonte: Elaborado pelas autoras.

## 2 Métodos para obtenção de nanocristais de celulose (NCCs)

É imprescindível que a primeira etapa ocorra com os pré-tratamentos, como processos de extração de ceras, branqueamento e tratamento alcalino, que no caso das fibras estão associados à remoção dos componentes não celulósicos, obtendo-se a fibra purificada (MELIKOĞLU *et al.*, 2019). O propósito da remoção do conteúdo não celulósico é isolar um material com maior resistência à tração, o que está associado à alta cristalinidade apresentada pelo componente celulósico. A segunda etapa está relacionada com o isolamento do material celulósico na sua forma microfibrilada e/ou cristalina. Os métodos de isolamento mais aplicados são o tratamento mecânico, hidrólise ácida e hidrólise enzimática (MOON *et al.*, 2011). A Figura 2 apresenta as etapas para obtenção dos nanocristais de celulose.

**Figura 2** - Processo de obtenção dos nanocristais de celulose

Fonte: Elaborado pelas autoras.

Comumente, o emprego da hidrólise ácida tem como finalidade isolar os domínios cristalinos de celulose, pois tratamentos mecânicos geram nanoestruturas de celulose na forma microfibrilada que apresentam os domínios amorfos de celulose. As regiões amorfas da celulose não apresentam orientação preferencial, de maneira que nessas regiões a cinética da reação de hidrólise é favorecida devido à maior acessibilidade do ácido (MELİ-KOĞLU *et al.*, 2019). Na hidrólise ácida, íons hidrônio podem penetrar entre as cadeias de celulose nas regiões amorfas, promover a clivagem hidrolítica de ligações glicosídicas e isolar as estruturas cristalinas no formato de agulhas, designadas *whiskers* ou nanocristais de celulose (MOON *et al.*, 2011; FRAGAL *et al.*, 2016).

Um estudo feito por Ranby em 1951, mostrou pela primeira vez, o isolamento de cristais de celulose com ácido sulfúrico. Posteriormente foi descoberto que a obtenção dos cristais também poderia ser alcançada com ácido clorídrico combinado com desintegração mecânica, o que permitiu a comercialização da celulose hidrolisada microcristalina que hoje é utilizada nas indústrias alimentícia e farmacêutica. As características morfológicas dos nanocristais de celulose são dependentes não apenas das condições de obtenção, como espécie de ácido, concentração, tempo de reação e temperatura, mas também da fonte de celulose (TEIXEIRA *et al.*, 2015; KUMAR *et al.*, 2014). Ainda, a literatura aponta que diferentes condições de tratamento alcalino prévio à hidrólise ácida não afetam o tamanho dos nanocristais de celulose isolados (TEIXEIRA *et al.*, 2015; FRAGAL *et al.*, 2016). O principal método de obtenção dos nanocristais de celulose é o químico, empregando-se ácidos fortes, uma vez que as regiões cristalinas da celulose são insolúveis nas condições em que esses ácidos são empregados. Nessas condições, geralmente são obtidos nanocristais cujas dimensões estão entre 100 a 400 nm de comprimento e diâmetros inferiores a 10 nm (MELİKOĞLU *et al.*, 2019).

Entre as espécies de ácido reportadas, o ácido sulfúrico é o mais frequentemente usado para o isolamento dos nanocristais. As variáveis encontradas na literatura para as condições de hidrólise são: concentração do ácido, tempo, temperatura e relação ácido/matéria prima (MOON *et al.*, 2011; DURÁN *et al.*, 2011). A concentração de ácido sulfúrico, em reações de hidrólise, não varia muito de um valor típico de 65% em massa (MOON *et al.*, 2011; ELAZZOUI-HAFRAOUI *et al.*, 2008). As temperaturas empregadas variam da temperatura ambiente até 70°C, enquanto que o tempo de hidrólise pode variar de 30 minutos a 12 horas, dependendo da temperatura. Entretanto, variações entre 30 e 60 minutos são mais frequentes (ELAZZOUI-HAFRAOUI *et al.*, 2008).

Elazzouzi-Hafraoui e colaboradores (2018) estudaram a distribuição de tamanho de nanocristais de celulose provenientes de fibras de algodão, resultantes do processo de hidrólise com ácido sulfúrico 65% por 30 minu-

tos em diferentes temperaturas, variando entre 45 e 72°C. Foi observado que cristais mais curtos eram obtidos com o aumento da temperatura, no entanto, nenhuma influência direta desses parâmetros foi revelada sobre a largura dos nanocristais. A obtenção de nanocristais por hidrólise, com ácido sulfúrico, produz uma suspensão estável dos nanocristais, o que se deve à repulsão eletrostática causada pela presença de grupos sulfato na superfície dos mesmos.

Um estudo realizado por Melikoğlu *et al.* (2019) descreve a utilização do bagaço de maçã para extração de celulose e posteriormente a produção dos NCCs, onde foram utilizadas três variáveis no tratamento alcalino para extração da celulose: concentração de NaOH (6-12%); tempo de extração (30- 240 min) e temperatura (30 - 90 °C). As variáveis foram otimizadas através da metodologia de superfície de resposta (RMS), onde obtiveram um teor de rendimento de  $\alpha$ -celulose igual a  $85,31 \pm 0,91\%$  e o WI (índice de brancura) de  $47,79 \pm 0,65\%$ . Para a obtenção dos NCCs, tratamentos de hidrólise ácida e ultrassonificação foram realizados, obtendo a partir da análise morfológica dos NCCs a formação de uma estrutura tipo agulha com médias de  $7,9 \pm 1,25$  nm de diâmetro e  $28 \pm 2,03$  nm de comprimento e concluíram por análise difração de raios-X que os NCCs têm 78% de índice de cristalinidade maior que  $\alpha$  celulose (69%), e por análise térmica os NCCs são termicamente menos estáveis.

Outra maneira de se obter o isolamento dos nanocristais de celulose é por hidrólise enzimática, processo que proporciona uma maneira ambientalmente menos agressiva, visto que não são gerados resíduos ácidos (DURÁN *et al.*, 2011). Na natureza, a celulose não pode ser degradada por uma única enzima, mas sim por uma combinação de celobiohidrolases, que são capazes de hidrolisar a celulose cristalina; e endoglucanases, que hidrolisam a celulose amorfa. Além disso, o uso de enzimas combinado com processos de centrifugação, na hidrólise de celulose bacteriana, produz nanocristais com melhores propriedades mecânicas e térmicas, se comparados com nanocristais obtidos por hidrólise com ácido sulfúrico (GEORGE *et al.*, 2011). Os NCCs derivados da hidrólise do ácido sulfúrico terão cargas

de superfície negativas, devido ao grupo funcional do enxofre, enquanto os NCCs resultantes de um processo de hidrólise enzimática não terão carga de superfície (TEIXEIRA *et al.*, 2015).

As enzimas endoglucanases têm a capacidade de catalisar a hidrólise de ligações 1,4-glicosídicas das regiões amorfas da celulose. Também foi relatado que as endoglucanases aumentam o inchaço da parede celular e, como consequência, facilitam a fibrilação quando a biomassa é submetida à hidrólise antes ou durante o tratamento mecânico (CHIENG *et al.*, 2017). Além disso, os NCCs podem ser um coproduto valioso da produção de etanol de biomassa lignocelulósica, já que tem sido relatado que os resíduos resultantes da hidrólise enzimática da biomassa lignocelulósica podem conter quantidades significativas de NCCs (DURÁN *et al.*, 2011; CHIENG *et al.*, 2017).

Teixeira *et al.* (2015) realizaram um estudo para obter celulose microfibriladas (MFCs - Microfibrillated Celluloses) por métodos de fibrilação mecânica, onde se utilizou fresamento por disco úmido (WDM - Wet Disk Milling) e homogeneização por alta pressão, processo mecânico que fibrila a parede celular à nanoescala, aplicando força de cisalhamento em alta velocidade, que acontece repetidamente para aumentar o grau de fibrilação. Posteriormente utilizaram hidrólise enzimática para biomassa de diferentes origens: celulose pura, holocelulose de Eucalyptus, polpa Kraft não-branqueada e bagaço de cana-de-açúcar. A hidrólise enzimática foi realizada utilizando-se uma mistura de *Pyrococcus horikoshii* endoglucanase e *Pyrococcus furiosus*  $\beta$ -glucosidase, ou a enzima comercial OptimashTMBG (Genencor International, EUA), que apresenta altas atividades de endoglucanase,  $\beta$ -glucosidase e hemicelulases. O WDM resultou na formação de microfibras longas e torcidas de 1000–5000 nm de comprimento e 4–35 nm de diâmetro, que foram hidrolisadas em NCCs mais curtos e retos de 500–1500 nm de comprimento e 4–12 nm de diâmetro, com alta cristalinidade da celulose. Portanto, a relação de aspecto do NCCs foi ajustada com sucesso por endoglucanases sob condições de reação moderadas, em relação ao método de hidrólise ácida encontrado na literatura. As característi-

cas morfológicas dos NCCs obtidos por tratamento mecânico e enzimático os tornam adequados para aplicações como nanomateriais para o reforço de matrizes poliméricas

### 3 Aplicações atuais de nanocristais de celulose

Os nanocristais de celulose podem ser usados como reforço de nanocompósitos. No trabalho de Menezes, César e Botaro (2018) os nanocristais de celulose foram obtidos da fibra de *Typha domingensis* e incorporados como agente de reforço em nanocompósito de acetato de celulose, utilizando álcool cetílico como compatibilizante. Os nanocompósitos foram preparados por três métodos distintos: sem a utilização de ultrassom, com ultrassom e com ultrassom e álcool cetílico. Foram preparados filmes de acetato de celulose e de nanocompósitos reforçados com nanocristais de celulose. O filme que apresentou melhor propriedade mecânica foi o nanocompósito preparado com ultrassom e álcool cetílico que continha 0,43% de nanocristais. Neste houve um aumento de 10% da resistência à tração quando comparado a matriz. Todos os nanocompósitos com 0,43% de nanocristais, preparados pelos diversos métodos, apresentavam faixa de temperatura de estabilidade térmica superiores e melhores propriedades mecânicas e térmicas se comparado ao acetato de celulose.

Os nanocristais de celulose também têm aplicação como nanoreforço, na fabricação de filmes biodegradáveis. A questão ambiental envolvida no desenvolvimento desse tipo de embalagem motivou uma pesquisa focada no mapeamento de prospecção tecnológica de processo para obtenção de nanocristais, principais fontes e aplicação nesse tipo de filme. O custo das embalagens biodegradáveis ainda é maior que o das embalagens tradicionais, porém o consumidor vem se mostrando mais preocupado com a preservação do meio ambiente, o que aumenta o interesse na pesquisa desse tipo de tecnologia. Assim incorporação dos nanocristais de celulose nesses filmes vem sendo estudada, principalmente nos Estados Unidos, maior detentor dessa tecnologia (COSTA *et al.*, 2016).

Reforçando as pesquisas em materiais biodegradáveis, um estudo avaliou o comportamento reológico de formulações de amido com 1 e 2% de nanocristais de celulose comerciais incorporados, para fabricação de plásticos biodegradáveis pelo processo de *casting* contínuo. Sendo que a composição com 1% de nanocristais de celulose apresentou viscosidade adequada para o processo de *casting*. Já a formulação com 2% e abaixo do limiar de percolação reduziu a viscosidade da formulação. Com isso Carvalho, Moreira e Mattoso (2017) concluíram que os parâmetros do *casting* contínuo devem ser ajustados, ou a concentração de amido na solução deve ser aumentada na solução, a fim de compensar o efeito de afinamento imposto pelos nanocristais à formulação, para uma posterior fabricação de plásticos por *casting* contínuo.

Outro estudo sobre filmes biodegradáveis de amido reforçados com nanocristais de celulose foi desenvolvido. Nesse trabalho o extrato de erva mate foi utilizado como um aditivo antioxidante no desenvolvimento de uma embalagem biodegradável para armazenamento de azeite de dendê. O filme obtido apresentou propriedades mecânicas superiores e diferentes, devido à adição dos nanocristais e aos diferentes teores da matriz e de plastificante. A incorporação do extrato de mate não altera as propriedades de barreira e mecânicas dos nanobiocompósitos obtidos, viabilizando o uso como embalagem como embalagem ativa antioxidante (MACHADO *et al.*, 2012).

Outro emprego em embalagens de alimentos para os nanocristais de celulose, é a incorporação em filmes bionanocompósitos. Uma pesquisa realizada nessa área determinou uma proporção no filme compósito entre a galactomanana e a gelatina. Os biocompósitos foram produzidos a partir da composição que apresentou as melhores propriedades mecânicas e de barreira, juntamente com a adição de diferentes teores nanocristais de celulose. Os resultados mostraram que as propriedades dos filmes foram melhoradas pela adição de NCCs, contudo os maiores teores levaram a agregação dos nanocristais e prejudicaram as propriedades de barreira e mecânicas. O filme com as melhores propriedades gerais para aplicações

em embalagem de alimentos, foi o 1:1:0,1 com galactomanana, gelatina e nanocristais de celulose nas respectivas proporções (CRUZ *et al.*, 2018).

Os nanocristais obtidos de celulose bacteriana também são utilizados como reforço, (COSTA *et al.*, 2018) utilizaram NCCs bacteriana incorporados em poli(L-ácido láctico) e avaliaram as propriedades do bionanocompósitos obtido quando comparado com a matriz polimérica pura. A análise dos resultados obtidos mostrou a importância da funcionalização dos nanocristais antes da incorporação ao poli(L-ácido láctico). A concentração de reforço utilizada, teve forte influência no aumento da estabilidade térmica, que foi gradual de acordo com o teor de reforço. Para o grau de cristalinidade houve uma diminuição em relação a matriz. Assim a adição dos nanocristais de celulose bacteriana a matriz promove melhoria de propriedades e mostrou-se ambientalmente viável.

Um estudo extraiu da casca de arroz e aveia, como uma forma de valorização desse resíduo agroindustrial, os nanocristais de celulose para a produção de aerogéis capazes de absorverem grande quantidade de água. Foram realizadas análises morfológicas, de cristalinidade, estudo dos grupos funcionais e testes de capacidade de absorção de água e potencial zeta nos aerogéis. Resultando em aerogéis capazes de absorverem entre 264,2% e 402,8% de água, mostrando assim sua aplicação promissora em diversas áreas industriais, principalmente como absorventes de água em embalagens de alimento (OLIVEIRA *et al.*, 2019).

O desenvolvimento de materiais reforçados com NCCs pode ser notada na área odontológica também, Menezes-Silva *et al.* (2019) estudaram os efeitos dos nanocristais de celulose reforçada sobre cimentos de ionômero de vidro, onde cimentos ionômeros de vidro de várias marcas comerciais foram modificados com NCCs e caracterizados por resistência a tração diametral, compressão e a liberação de flúor. As análises mostraram que os NCCs aumentaram consideravelmente a resistência a tração e compressão, bem como a liberação de flúor em todas as amostras de cimentos de ionômero de vidro nanoreforçados. Apresentando assim uma oportunidade promissora de síntese de materiais restauradores para a área odontológica.



São vários os trabalhos que investigam as aplicações dos nanocristais de celulose. Na investigação de Ko *et al.* (2017), polimorfos de celulose I e II foram isolados de uma biomassa de algas, *Capsosiphon Fulvescens* (CF), para a obtenção de nanocristais de celulose de CF aplicados na área biomédica. A extração da celulose foi realizada através de dois métodos convencionais, sendo que o primeiro método consistiu em um tratamento de alcalino e o segundo na mercerização da amostra. Através da mercerização foi possível obter uma celulose altamente cristalina. Então, os nanocristais de celulose foram isolados através da hidrólise da celulose obtida na etapa anterior. Através da liofilização, foi possível a obtenção de um conjunto de manta por meio da suspensão dos nanocristais de celulose, semelhante a uma fibra, que poderiam ser utilizados como estrutura de suporte na área biomédica ou engenharia de tecidos, por se tratar de um material biodegradável e biocompatível.

Em outros estudos, os nanocristais de celulose são utilizados como “*drug delivery*” ou liberação de drogas, devido a sua excelente estabilidade coloidal, fazendo a liberação controlada de fármacos ou compostos ativos para a célula-alvo. Akhlaghi *et al.* (2014) desenvolveram um estudo comparativo de liberação de dois fármacos modelo catiônicos, cloridrato de procaína (PrHy) e cloridrato de imipramina (IMI), de diferentes derivados de nanocristais de celulose. Os derivados de nanocristais de celulose avaliados como portadores potenciais de liberação de fármaco foram nanocristais de celulose nativa (NCC), NCC oxidado (NCC-OX) e oligossacarídeos de quitosana enxertados NCC (NCC-CSOS). Membranas seletivas de drogas foram preparadas para cada um dos dois fármacos e um sistema de eletrodo seletivo de droga foi usado para medir a concentração de fármaco no filtrado e no meio de liberação. Os dois fármacos de modelos catiônicos foram liberados rapidamente a partir das amostras de NCC e o NCC-CSOS apresentou um perfil de liberação mais sustentado. Os sistemas desenvolvidos nesse estudo podem ter aplicações potenciais no fornecimento de anestésicos locais e cavidades periodontais.

A aplicabilidade de NCCs como biomarcadores/biossensores cresceu nos últimos anos, Bi *et al.* (2017) desenvolveram um sensor eletroquímico

baseado em nanocristais de celulose para a discriminação enantiosseletiva de aminoácidos quirais. NCCs foram oxidados com 2,2,6,6 tetrametilpiperidina-1-oxilo (TONCC) e L-cistinas (L-Cys) modificada (TONCC / L-Cys / Au) foram empregados na fabricação de sensores para detecção e discriminação dos enantiômeros de fenilalanina (Phe), leucina (Leu) e valina (Val). O TONCC apresentou maiores capacidades de adsorção de D-aminoácidos em relação aos L-aminoácidos, devido à quiralidade inerente do TONCC. Testes de amostra de soro de pessoas saudáveis e pacientes com diabetes tipo 2 exibiram no eletrodo diferenças significativas, comprovando a eficácia do eletrodo modificado. Resultando em materiais para reconhecimento e diagnóstico de doenças metabólicas relacionada com aminoácidos quirais.

Osorio *et al.* (2019) estudaram a aplicação de aerogéis de nanocristais de celulose reticulados como suportes de tecido ósseo. Foi realizado um estudo comparativo utilizando duas diferentes superfícies químicas para cada tipo de aerogel de NCCs, sendo uma superfície composta por grupos de meio-éster de sulfato (S-NCCs) após hidrólise com ácido sulfúrico dos NCCs e a outra composta por grupos de meioéster de fosfato (P-NCCs) após hidrólise com ácido fosfórico. As análises concluíram que os aerogéis apresentaram viabilidade de aplicação como estruturas ósseas, exibindo características de estrutura ideais. Incluindo macroporos na faixa de 10-950  $\mu\text{m}$  para permitir migração celular, morfologia única de mesoporos e uma grande área superficial específica para promover a adesão e proliferação celular.

#### **4 Considerações finais**

Produção dos nanocristais de celulose é de grande interesse acadêmico e industrial, devido ao interesse na aplicação desses cristais como reforço em matrizes poliméricas, os quais apresentaram potencial para gerar compósitos com melhores propriedades mecânicas

A partir do estudo para obtenções de nanocristais de celulose, considerações conclusivas puderam ser obtidas como os métodos de isolamento

mais comumente aplicados que são: tratamento mecânico, hidrólise ácida e hidrólise enzimática.

O NCCs pode ser facilmente utilizado em filmes biodegradáveis, abordando questões ambientalmente corretas no descarte do produto final. A ampla utilização dos NCCs implica na fabricação de materiais de embalagem, biocompósitos, produtos biomédicos e os setores de energia e eletrônica.

## REFERÊNCIAS

AKHLAGHI, S. P.; TIONG, D.; BERRY, R. M.; TAM, K. C. Comparative release studies of two cationic model drugs from different cellulose nanocrystal derivatives. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 88, n.1, p. 207–215, 2014.

BI, Q.; DONG, S.; SUN, Y.; LU, X.; ZHAO, L. An electrochemical sensor based on cellulose nanocrystal for the enantioselective discrimination of chiral amino acids. **Analytical Biochemistry**, n. 508, p. 50–57, 2016.

CARVALHO, R. A. R. D.; MOREIRA, F. K. V.; MATTOSO, L. H. C. Avaliação reológicas de formulações amido/nanocristais de celulose para aplicações em casting contínuo. **Embrapa Instrumentação**. São Carlos/SP, 2017. p. 64-67.

CHIENG *et al.* Isolation and Characterization of Cellulose Nanocrystals from Oil Palm Mesocarp Fiber. **Polymers**, v. 9, n. 8, p. 355, 2017.

COSTA, J. F. D. *et al.* Nanocristais de celulose bacteriana: da obtenção, sob diferentes condições de hidrólise, à incorporação como reforçoem poli(L-ácido láctico). **Revista Matéria**, Rio de Janeiro, v. 22, 2018.

COSTA, S. S. *et al.* Estudo Prospectivo sobre a Obtenção e Incorporação de Nanocristais de Celulose em Filmes Biodegradáveis. **Revista Virtual de Química**, v. 8, n. 4, p. 1104-1114, 2016.

CRUZ, M. R. D. *et al.* Mesquite seed gum and Nile tilapia fish gelatin composite films with cellulose nanocrystals. **Pesq. agropec. bras**, Brasília, v. 53, n. 4, p. 495-503, 2018.

DAI *et al.* Utilization of pineapple peel for production of nanocellulose and film application. **Cellulose**, v. 25, n. 3, p. 1743–1756, 2018.

DURÁN *et al.* A minireview of cellulose nanocrystals and its potential integration as co-product in bioethanol production. **Journal of the Chilean Chemical Society**, v. 56, n. 2, p. 672–677, 2011.

ELAZZOUI-HAFRAOUI *et al.* The shape and size distribution of crystalline nanoparticles prepared by acid hydrolysis of native cellulose. **Biomacromolecules**, v. 9, n. 1, p. 57–65, 2008.

FRAGAL *et al.* Hybrid materials for bone tissue engineering from biomimetic growth of hydroxiapatite on cellulose nanowhiskers. **Carbohydrate Polymers**, v. 152, p. 734–746, 2016.

GEORGE *et al.* Bacterial cellulose nanocrystals exhibiting high thermal stability and their polymer nanocomposites. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 48, n. 1, p. 50–57, 2011.

JIANG, F.; HSIEH, Y.L. Cellulose nanocrystal isolation from tomato peels and assembled nanofibers. **Carbohydrate Polymers**, v. 122, p. 60–68, 2015.

KUMAR, A. *et al.* Characterization of Cellulose Nanocrystals Produced by Acid-Hydrolysis from Sugarcane Bagasse as Agro-Waste & Characterization of Cellulose Nanocrystals Produced by Acid-Hydrolysis from Sugarcane Bagasse as Agro-Waste. **Journal of Materials Physics and Chemistry**, v. 2, n. 1, p. 1–8, 2014.

KO, S.W.; SORIANO, J.P.E.; UNNITHAN, A.R.; LEE, J.I.; PARK, C.H.; KIM, C.S. “Development of bioactive cellulose nanocrystals derived from dominant cellulose polymorphs I and II from *Capsosiphon Fulvescens* for biomedical applications”, **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 110, p. 531-539, 2018.

MACHADO, B. A. S. *et al.* Desenvolvimento e avaliação da eficácia de filmes biodegradáveis de amido de mandioca com nanocelulose como reforço e com extrato de erva-mate como aditivo antioxidante. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 42, n. 11, p. 2085-2091, 2012.

MENEZES, A. J. D.; CÉSAR, N. R.; BOTARO, V. R. Nanocompósito de acetato de celulose reforçado com nanocristais de celulose da fibra *Typha Domingensis*. **Revista Iberoamericana de Polímeros y Materiales**, v. 19, n. 3, p. 87-103, 2018.

MENEZES-SILVA, R.; OLIVEIRA, B.M.B.; FERNANDES, P.H.M.; SHIMOHARA, L.Y; PEREIRA, F.V; BORGES, A.F.S.; BUZALAF, M.A.R.; PASCOTTO, R.C.; SIDHU, S.K.; NAVARRO, M.F.L. “Effects of the reinforced cellulose nanocrystals on glass-ionomer cements”. **Dental Materials**, v. 35, p. 564-573, 2019.

MELIKOĞLU *et al.*, Optimum Alkaline Treatment Parameters for the Extraction of Cellulose and Production of Cellulose Nanocrystals from Apple Pomace. **Carbohydrate Polymers**, v. 215, p. 330-3371, 2019.

MOON *et al.* Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Chemical Society reviews**, v. 40, n. 7, p. 3941-94, 2011.

NAZ *et al.* Management of citrus waste by switching in the production of nanocellulose. **IET Nanobiotechnology**, v. 10, n. 6, p. 395–399, 2016.

OLIVEIRA, J.P.; BRUNI, G.P.; HALAL, S.L.M.; BERTOLDI, F.C.; DIAS, A.R.G; ZAVAREZE, E.R. Cellulose nanocrystals from rice and oat husks and their application in aerogels for food packaging, **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 124, p. 175-184, 2019.

OSORIO, D. A. E. J.; LEE, B.; KWIECIEN, J. M.; WANG, X.; SHAHID, I.; HURLEY, A. L.; CRANSTON, E.D.; GRANDFIELD, K. Cross-linked Cellulose Nanocrystal Aerogels as Viable Bone Tissue Scaffolds. **Acta Biomaterialia**, v. 87, p. 152-165, 2019.

RANBY, B. G. Fibrous macromolecular systems. Cellulose and muscle. The colloidal properties of cellulose micelles. **Discussions of the Faraday Society**, v. 11, n. 1, p. 158–164, 1951.

SIQUEIRA *et al.*, 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.

TEIXEIRA *et al.* Combining biomass wet disk milling and endoglucanase/ $\beta$ -glucosidase hydrolysis for the production of cellulose nanocrystals. **Carbohydrate Polymers**, v. 128, p. 75–81, 2015.

XIONG *et al.* Ultrarobust Transparent Cellulose Nanocrystal-Graphene Membranes with High Electrical Conductivity. **Advanced Materials**, v. 28, n. 7, p. 1501–1509, 2016.

XU *et al.* Isolation of nanocrystalline cellulose from rice straw and preparation of its biocomposites with chitosan: Physicochemical characterization and evaluation of interfacial compatibility. **Composites Science and Technology**, v. 154, p. 8–17, 2018.



# HIDROGÉIS DERIVADOS DE CELULOSE NATIVA E CELULOSE MODIFICADA QUIMICAMENTE

**Dr. André Martins Senna**

Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, *campus* de Sorocaba. Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais (PPGCM).

**Dr. Vagner Roberto Botaro**

Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, *campus* de Sorocaba. Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais (PPGCM).

E-mails para correspondência: [decaosenna@hotmail.com](mailto:decaosenna@hotmail.com); [Vagner@ufscar.br](mailto:Vagner@ufscar.br)





## RESUMO

O uso de uma fonte renovável e biodegradável para a síntese de hidrogéis são fatores predominantes. A maior utilização do acetato de celulose ao invés de celulose se deve a grande insolubilidade da celulose em solventes orgânicos convencionais o que torna inviável a síntese dos hidrogéis. O acetato de celulose é um polímero atóxico e essa propriedade possibilita a aplicação dos hidrogéis em solo e em água. O presente capítulo teve o intuito de apresentar os principais e atuais estudos voltados para a síntese de hidrogéis derivados de fontes renováveis, bem como suas principais aplicações, evidenciando possibilidades de obtenção de novos produtos com maior valor agregado derivados de celulose.

**Palavras-chave:** Hidrogéis. Celulose. Aplicações.

## 1 Introdução

De acordo com Peppas *et al.* (1993), hidrogéis são redes poliméricas tridimensionais que são capazes de reter grandes quantidades de água através do intumescimento. Roorda *et al.* (1986) relata que hidrogéis podem ser classificados como natural, sintético ou híbrido, dependendo da fonte do polímero que o constitui. Hidrogéis podem ser quimicamente entrecruzados por ligações covalentes, entrecruzados fisicamente por interações não covalentes ou entrecruzados por ambos. As interações responsáveis pela absorção de água incluem capilaridade, forças osmótica e hidratação, nas quais são contrabalanceadas por forças exercidas pelas ligações cruzadas que resistem a expansão das cadeias poliméricas.

A celulose por ser um polímero constituído por unidades repetitivas de celobiose, apresenta forças intermoleculares de ligação hidrogênio em toda extensão das cadeias devido a presença dos grupos hidroxila, desta forma, a celulose não é solúvel em solventes orgânicos convencionais, o que torna a celulose inviável para a síntese de hidrogéis na forma que é encontrada na natureza. A substituição parcial dos grupos hidroxila presentes na celulose por grupos químicos que possuem forças intermoleculares mais

fracas do que as ligações de hidrogênio presentes nas interações entre as cadeias de celulose, torna possível a dissolução do derivado de celulose em solventes orgânicos convencionais, desta forma, é possível sintetizar hidrogéis derivados de celulose através de reações orgânicas em meio homogêneo. Um exemplo, o acetato de celulose com grau de substituição 2,5 apresenta em média, um grupo hidroxila livre por unidade de celobiose, como o mesmo é solúvel em solventes orgânicos convencionais como acetona (propanona), dimetilformamida (DMF) entre outros, é possível preparar hidrogéis derivados de acetato de celulose através de reações orgânicas entre moléculas bifuncionais e os grupos hidroxila livre em meio homogêneo.

A inovação no setor de preparo de novos materiais derivados de celulose tem se tornado um ponto primordial para garantir a longevidade das industriais que tipicamente produzem celulose e papel apenas como os principais produtos comerciais. A busca de novos produtos para a indústria de celulose foi acelerada com a introdução do conceito de biorrefinarias. Ao invés de focar os poucos produtos tradicionais, as fábricas de celulose abriram seus pacotes de inovação para buscar multiprodutos. As biorrefinarias tem se tornado alvo de pesquisas PD&I em muitos países desenvolvidos e em desenvolvimento. Particularmente no Brasil, as tradicionais empresas do setor de celulose e papel mobilizam grandes quantias de recursos e esforços públicos e privados voltados para o aproveitamento integral da biomassa, para agregar valor às cadeias produtivas e reduzir os impactos ambientais. Neste contexto, a inovação voltada para a produção de novos compostos oriundos de diversas fontes vegetais tem sido um motivo de renovação das estruturas e conceitos produtivos de muitas empresas.

Não restam dúvidas que a inovação em uma plataforma particularmente importante que trata da produção de novos derivados de celulose é importante dentro desse contexto de renovação das industriais de celulose e papel. Neste contexto, a literatura tem mostrado um enorme interesse pelo preparo de novos hidrogéis derivados da celulose. Uma descrição das principais características do hidrogéis e as possibilidades de preparo de interessantes sistemas poliméricos tridimensionais faz parte do conteúdo desse capítulo.

## 2 Hidrogéis derivados de celulose nativa

Edgar *et al.* (2001) relata que a maior dificuldade no preparo de hidrogel de celulose é a insolubilidade da celulose em solventes orgânicos convencionais, atualmente, misturas de solventes orgânicos com cloreto de lítio tem sido usada na dissolução da celulose nativa, muitos trabalhos científicos sobre sistemas de dissolução de celulose nativa foram publicados. Os sistemas de dissolução de celulose nativa mais citados são: LiCl/dimetilacetamida, N-óxido de N-metilmorfolina/água, líquidos iônicos hidrofílicos, como cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio (BMIMCl) e 1-*alil*-3-metilimidazólio (AMIMCl) e álcali/ureia ou tiourea.

Kono e Fujita (2012), prepararam um hidrogel superabsorvente a partir da dissolução da celulose nativa em solução de 5% de cloreto de lítio e 95% de N-metilpirrolidona (%m/m) por intermédio de reações de esterificação e entrecruzamento com o dianidrido do ácido 1, 2, 3, 4-butanotetracarboxílico (BTCA). O hidrogel com melhor resultado de absorção de água, foi um hidrogel produzido com celulose de algodão, o mesmo absorveu 720 gramas de água/por grama de hidrogel. Nessa síntese, foram necessários uso de agitação de 500 rpm e 2 dias para dissolver a celulose nativa, o hidrogel apresentou ótima absorção de água, porém ficou evidenciada a dificuldade de dissolução da celulose nativa.

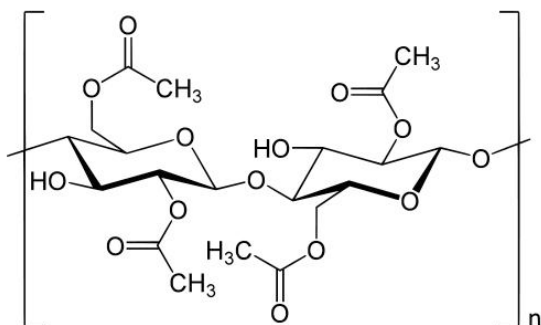
Uma possibilidade muito atual consiste no preparo de hidrogel derivado de celulose bacteriana. Chang e Zhang (2011) relataram que celulose bacteriana (BC) sintetizados por *Acetobacter xylinum*, possuem uma estrutura de rede ultrafina e que BC possui boas propriedades, como por exemplo: elevada cristalinidade, elevada capacidade de absorção de água e biocompatibilidade. Com elevado grau de pureza, e propriedades químicas incomuns, hidrogéis derivados de BC oferecem uma larga faixa de aplicações nos campos de biomateriais, como por exemplo, desenvolvimento de tecidos artificiais, aplicações em liberação controlada de drogas quimioterápicas e etc.

### 3 Hidrogéis de derivados de celulose

Evidentemente, a celulose como matéria-prima tem grandes vantagens já mencionadas anteriormente neste capítulo: está presente com grande abundância nos vegetais, é biodegradável, renovável e disponível a baixo custo. Por outro lado, existe uma grande desvantagem: Na forma “*in natura*” é insolúvel em solventes orgânicos convencionais devido às fortes interações intermoleculares de ligação de hidrogênio que existem entre as cadeias de celulose. A principal alternativa consiste na modificação parcial de grupos hidroxila presentes na estrutura da celulose tendo como principal objetivo produzir derivados com maior solubilidade. Neste contexto, reações de anidridos dos ácidos orgânicos como ácido acético, ácido butanóico e ácido mineral como o ácido nítrico são tipicamente empregados em reações de esterificação catalisadas com ácido sulfúrico concentrado. Derivados como acetato de celulose, butirato de celulose, e nitrato de celulose são comercialmente conhecidos com a vantagem adicional do controle do grau de substituição dos grupos OH livres das moléculas de celulose. Uma vez que os grupos OH são substituídos por radicais como o acetil e butil, as forças intermoleculares entre as cadeias tornam-se mais fracas, assim, a dissolução em solventes orgânicos como acetona (propanona) e dimetilformamida (DMF) é possível.

O acetato de celulose (Figura 1) é um dos derivados da celulose com maior importância comercial e é produzido a partir da acetilação da celulose.

**Figura 1** - Unidade repetitiva do polímero de Acetato de Celulose com GS 2,0



Fonte: Elaborado pelos autores.

O AC com GS 2,5 pode ser utilizado na fabricação de diversos materiais, como membranas para hemodiálise, nano filtração, osmose reversa, matrizes para liberação controlada de fármacos, tecidos para indústria têxtil, embalagens e filmes fotográficos, entre outros, mas sua principal utilização é em filtros de cigarro.

Os derivados acetilados da celulose podem ser produzidos por dois tipos diferentes de reações de acetilação: homogênea ou heterogênea. Ambas as reações ocorrem, geralmente, utilizando ácido acético como solvente, anidrido acético como agente acetilante e ácido sulfúrico e ácido perclórico como catalisadores. O acetato de celulose é, assim, produzido pela substituição dos grupos hidroxila das unidades de glicose por grupos acetila. Como consequência, podem-se obter materiais com diferentes graus de substituição (GS), sendo o grau de substituição o número médio de grupos acetila que substituem as hidroxilas por unidade glicosídica, que pode variar de zero (para a celulose) a três (para um material trissubstituído). O GS é um parâmetro de extrema importância, pois afeta a cristalinidade do polímero, o potencial de biodegradabilidade e a solubilidade em diferentes solventes, entre outras propriedades. Por exemplo, celulose (GS = 0) é insolúvel na maioria dos solventes (S), mas ao se aumentar o GS do acetato de celulose, a solubilidade se altera (GS 0,6 a 0,8 é solúvel em água; GS  $\approx$  2, solúvel em tetrahydrofurano ou acetona; GS  $\approx$  3, solúvel em diclorometano ou clorofórmio). Assim, a determinação do GS do acetato de celulose é importante para que se defina sua utilização (CARVALHO *et al.*, 2013).

O mercado global de AC em 2012 totalizou 3,8 bilhões de dólares no elo de grãos e cerca de 7,0 bilhões de dólares no elo de fibras de acetato. A principal aplicação de AC (grãos e fibras) é no mercado de cigarros, que apresenta tendência de crescimento de 0,5% ao ano entre 2012 e 2017. Novas aplicações para o uso de grãos de AC estão sendo pesquisadas, porém, em 2012, tais mercados representaram menos de 7% do consumo global de grãos de acetato de celulose (BNDES, 2014).

## **4 Hidrogéis derivados do acetato de Celulose como fonte de matéria prima**

Muitos trabalhos publicados recentemente pelo nosso grupo de pesquisas descrevem as possibilidades de utilização de diferentes agentes de entrecruzamento para o preparo de hidrogel de acetato de celulose. Alguns dianidridos e diisocianatos foram os principais agentes de entrecruzamento utilizados para preparo de redes tridimensionais entrecruzadas.

### **4.1 Hidrogéis derivados de acetato de celulose com GS 2,5 com diversos agentes de entrecruzamento**

Os reagentes bifuncionais tipicamente empregados contêm funções anidrido, isocianatos entre outras. Algumas possibilidades são descritas na sequência e algumas estruturas parciais igualmente descritas.

### **4.2 Hidrogel derivado de acetato de celulose e BTDA**

Botaro *et al.* (2009) descreve a síntese de hidrogéis superabsorventes a base de acetato de celulose (AC), com grau de substituição 2,5, reticulado com dianidrido 3, 3', 4, 4' benzofenonetetracarboxílico (BTDA). Foi avaliada a influência da concentração de dianidrido no meio reacional, bem como a influência do aumento no grau de reticulação no comportamento térmico do material, obtendo-se isotermas de absorção de água em diferentes temperaturas para os hidrogéis com diferentes graus de reticulação. Os coeficientes de difusão dos hidrogéis foram determinados, juntamente com a energia de ativação para o processo de inchamento usando a equação de Arrhenius. A entalpia de mistura do sistema gel-água foi determinada pela medida da quantidade máxima de água absorvida no equilíbrio a diferentes temperaturas, empregando a equação de Gibbs/Helmholtz.

### 4.3 Hidrogel derivado de acetato de celulose e PMDA

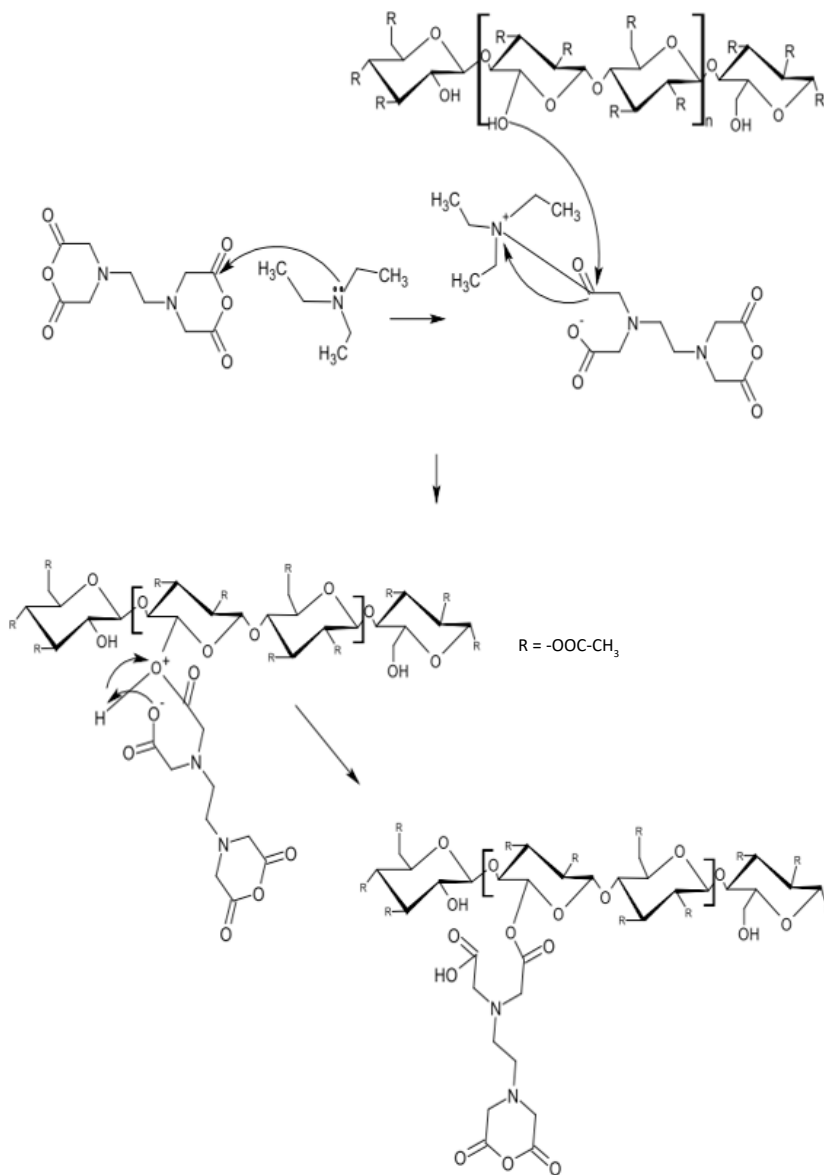
Dantas e Botaro (2011), estudaram a adsorção e liberação controlada do herbicida Paraquat®, utilizando hidrogéis derivados de propionatoacetato de celulose (CAP) e acetato de celulose (AC) entrecruzados com os agentes reticuladores PMDA (DianidridoPiromelítico) e BTDA (Dianidrido 3, 3', 4, 4' BenzofenonaTetracarboxílico), com estequiometrias 3:1 em relação à massa do agente reticulador x mol de hidroxilas disponíveis na cadeia polimérica. Os hidrogéis obtidos foram estudados como substrato de adsorção e absorção de herbicida.

Oliveira *et al.* (2013) relatam a síntese de hidrogéis de acetato de celulose (AC) reticulado com PMDA (DianidridoPiromelítico). A influência da concentração de dianidrido, no meio reacional, no tempo de formação do hidrogel foi investigada, bem como a influência do aumento no grau de entrecruzamento no comportamento térmico do material. Isotermas de absorção de água mostraram que, com o aumento da temperatura e o grau de entrecruzamento, a porcentagem de água absorvida no equilíbrio também aumenta. Os coeficientes de difusão dos diferentes hidrogéis em diferentes temperaturas foram determinados, a energia de ativação para o processo de inchamento foi determinada com a equação de Arrhenius, e a cinética de inchamento dos hidrogéis foi analisada utilizando a equação de segunda ordem de Schott.

### 4.4 Hidrogel derivado de acetato de celulose e EDTA

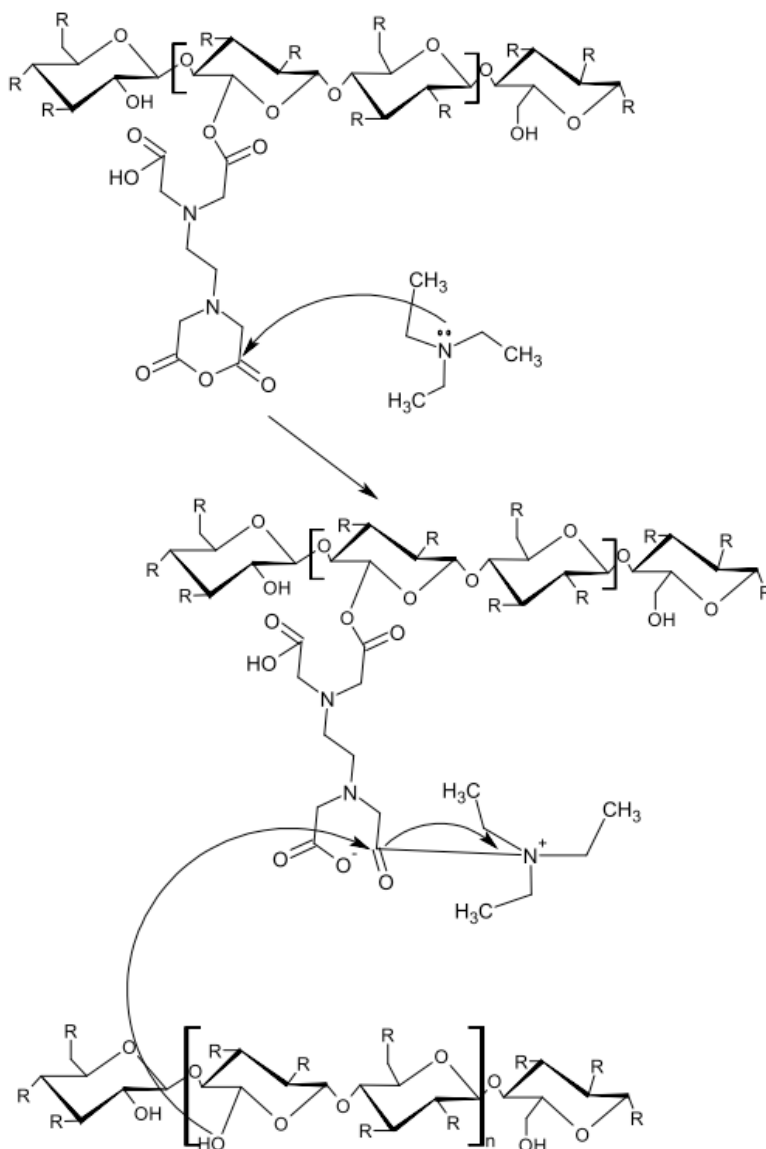
Um destaque especial será dado aos hidrogéis preparados a partir de reações de esterificação e entrecruzamento de grupos hidroxilas residuais presentes no acetato de celulose comercial com GS 2,4 e o EDTA (etilenodiaminotetracético). A Figura 2, 3 e 4 mostram consecutivamente o mecanismo proposto para a síntese desse hidrogel, denominado HEDTA.

**Figura 2** - Mecanismo da síntese do hidrogel HEDTA (PARTE 1)

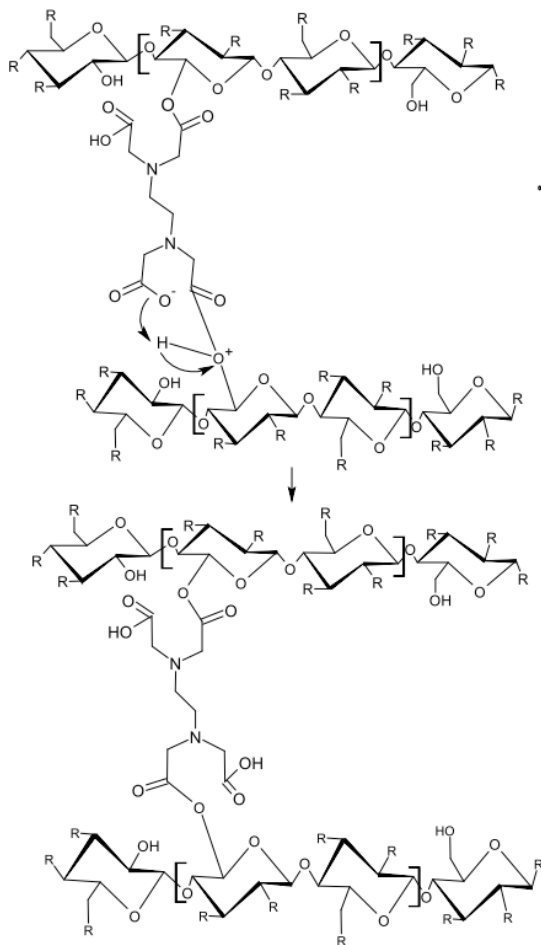


Fonte: Elaborado pelos autores.



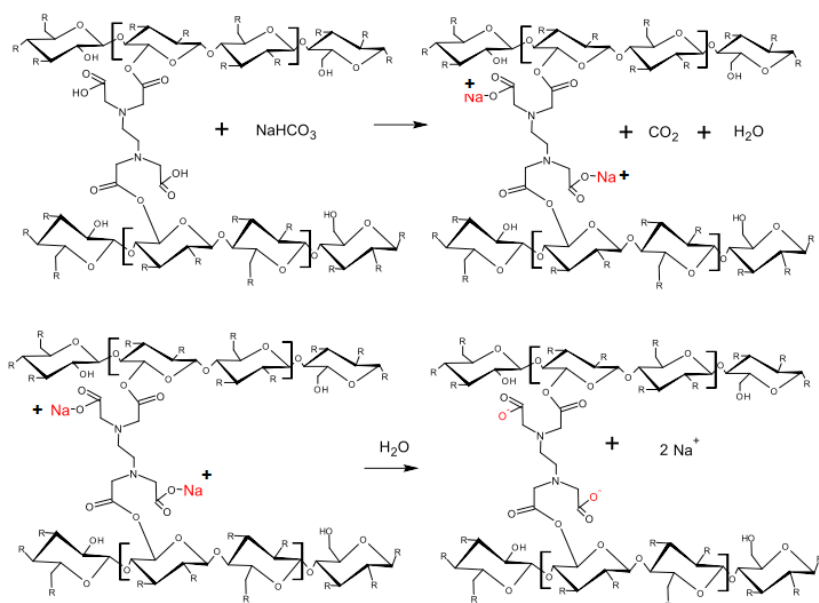
**Figura 3** - Mecanismo da síntese do hidrogel HEDTA (PARTE 2)

Fonte: Elaborado pelos autores.

**Figura 4** - Mecanismo da síntese do hidrogel HEDTA (PARTE 3)

Fonte: Elaborado pelos autores.

Após a síntese do HEDTA, o hidrogel é submetido aos processos de cura, lavagem e moagem, que dão origem as microsferas. Senna *et al.* 2014, relatam a síntese e a caracterização do HEDTA. A Figura 5 mostra a neutralização do HEDTA realizada após o processo de cura e lavagem. A neutralização é realizada para melhorar a interação do hidrogel com a água.

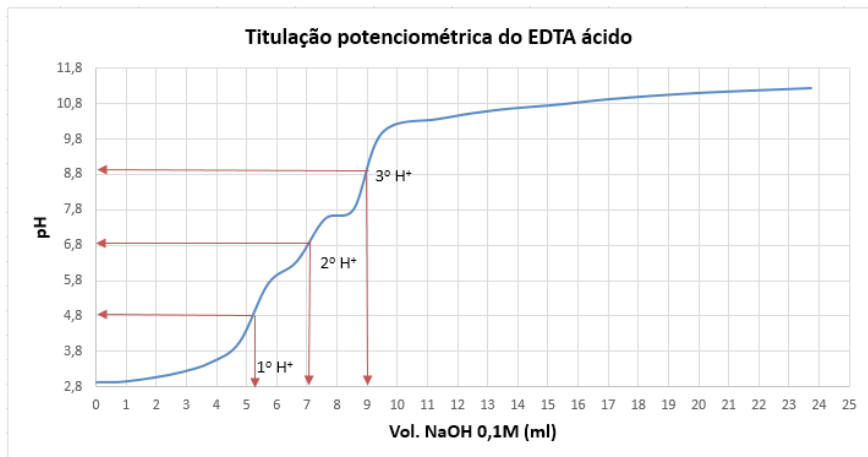
**Figura 5-** Neutralização do HEDTA

Fonte: Elaborado pelos autores.

O HEDTA pode ser considerado como um hidrogel anfótero pelo fato das ligações cruzadas serem constituídas por moléculas de EDTA, de acordo com Vogel (1989), o EDTA comporta-se como um ácido dicarboxílico com dois grupos de ácidos carboxílicos e dois grupos amina protonados, no qual o primeiro se ioniza em aproximadamente em pH 6,3 ( $\text{pK}_a = 6.2$ ) e o segundo grupo amina se ioniza em aproximadamente em pH 11,5 ( $\text{pK}_a = 10,3$ ). Uma titulação potenciométrica do EDTA ácido comprovou que dos quatro hidrogênios ionizáveis, três foram titulados.

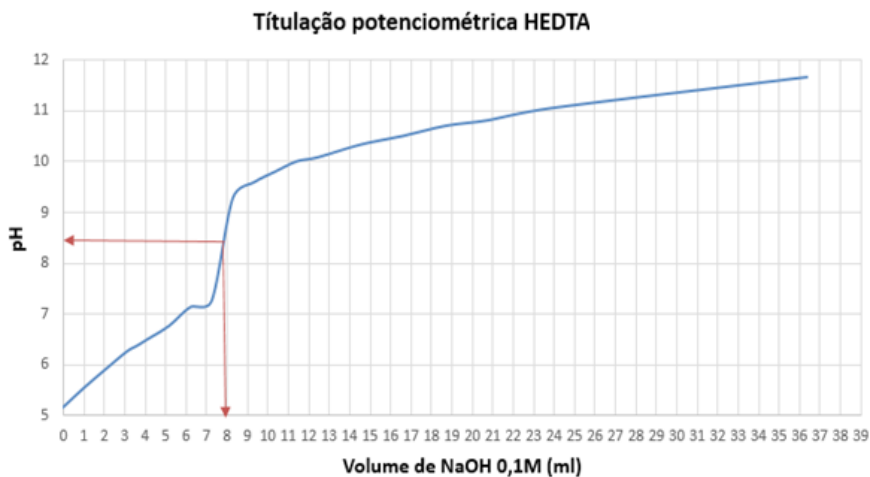
A curva de titulação potenciométrica do EDTA ácido corrobora com Vogel (1989), dos quatro hidrogênios ionizáveis, três foram titulados, um hidrogênio ionizável estava no segundo grupo amina protonado e não foi titulado porque sofre ionização em pH 11,5. As Figuras 6 e 7 mostram as curvas de titulação potenciométrica do EDTA ácido e a HEDTA respectivamente.

**Figura 6** - Titulação potenciométrica do EDTA ácido



Fonte: Elaborado pelos autores.

**Figura 7** - Titulação potenciométrica do HEDTA11



Fonte: Elaborado pelos autores.

A curva de titulação potenciométrica do HEDTA tem a característica de um ácido monoprotico, o que sugere que as moléculas de EDTA

entrecruzado também possuem um grupo amina protonado como no EDTA ácido.

Para evidenciar qualitativamente a interação do HEDTA com cátions e ânions, uma amostra de HEDTA em pó foi colocada em contato com solução de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  e um pedaço de HEDTA foi imerso em solução de dihidrogenofosfato de amônio ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) com concentração de 10%. Em seguida foi imerso em solução ácida de molibdato de amônio e por fim em solução de ácido ascórbico.

Os íons fosfato reagem com o molibdato de amônio na presença de ácido sulfúrico formando o complexo fosfomolibdato de amônio. Por ação do ácido ascórbico, o complexo formado é reduzido a azul de molibdênio. A figura 8 (a) mostra o HEDTA em pó (aumento de 80x) antes de ser imerso em solução dihidrogenofosfato de amônio ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) e a figura 8 (b) mostra o pedaço de HEDTA após a absorção de íons fosfato (aumento de 500x), a cor azul intensa é devido a formação do azul do molibdênio, desta forma, ficou caracterizado que o HEDTA11 absorveu íons fosfato. Para saber se ocorreu a absorção ou adsorção, o pedaço de HEDTA com íons fosfato absorvido foi cortado transversalmente, o interior do pedaço também apresentou coloração azul intensa, desta forma concluiu-se que ocorreu absorção.

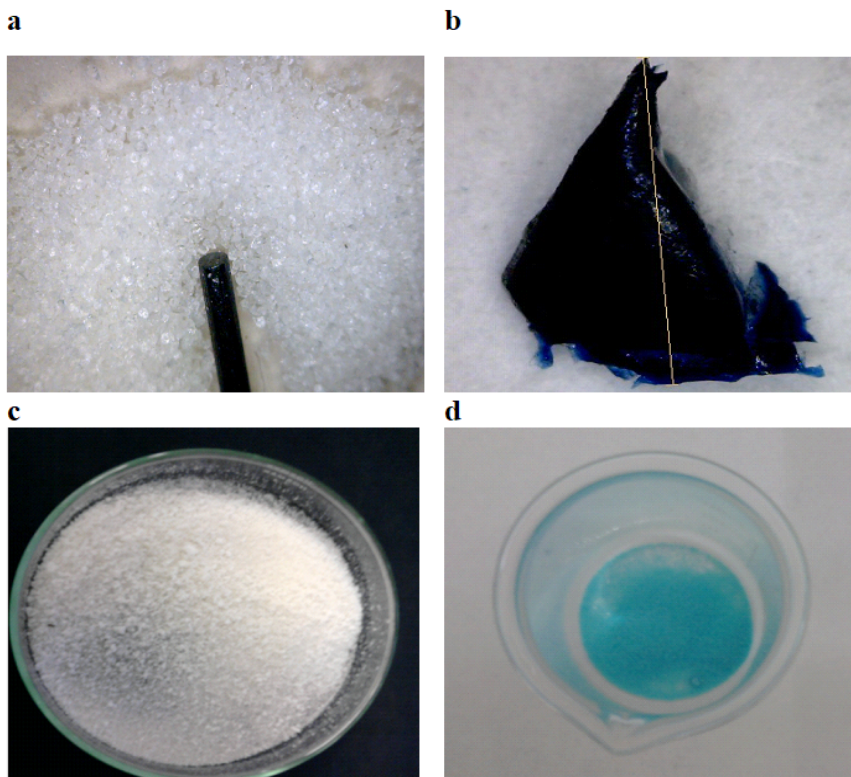
Já é conhecido que as soluções aquosas que contém íons  $\text{Cu}^{+2}$  apresentam coloração azulada devido a formação do complexo tetraaquocuprato (II):  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{+2}$ . A coloração azulada da amostra de HEDTA após a absorção de íons  $\text{Cu}^{+2}$  caracterizou a absorção de íons  $\text{Cu}^{+2}$ . As figuras 8 (c) e 8 (d) mostram a amostra de HEDTA antes e depois do contato com a solução de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  respectivamente.

Quando os grupos de ácido carboxílico são neutralizados no HEDTA, conseqüentemente serão formados grupos carboxilatos que dão origem a cargas negativas em meio aquoso com pH aproximadamente neutro, concomitantemente, os grupos amina protonados darão origem a cargas positivas. Portanto, o HEDTA apresenta cargas positivas e negativas ao longo da rede polimérica quando está em meio aquoso com pH neutro. Essa propriedade pode favorecer a aplicação do HEDTA como fase estacio-

nária em cromatografia de permeação em gel, coluna de troca iônica e em liberação controlada de fertilizantes em solo.

As investigações sobre o caráter anfótero do HEDTA evidenciaram que o HEDTA é um hidrogel anfótero, pois, absorveu cátions e ânions. As curvas de titulação potenciométrica também evidenciaram o caráter anfótero do HEDTA.

**Figura 8** - (a) e (b) HEDTA em pó antes e depois da absorção de íons  $\text{H}_2\text{PO}_4^{-1}$ ; (c) e (d) antes e depois da absorção de íons  $\text{Cu}^{+2}$  respectivamente



Fonte: Elaborado pelos autores.

O HEDTA foi estudado como substrato de liberação controlada de fertilizantes NPK (íons  $\text{NH}_4^+$ ;  $\text{HPO}_4^{-2}$  e  $\text{K}^+$ ) e retenção de água em solo.

Os resultados de liberação controlada de NPK e retenção de água em solo evidenciaram que o HEDTA liberou NPK em solo de maneira controlada e o solo reteve água por um período maior. Após os estudos laboratoriais de liberação controlada de NPK, foi produzida quantidade suficiente de HEDTA para realizar um estudo de campo. O objetivo principal do estudo de campo foi estudar a aplicação do HEDTA como substrato de liberação controlada de NPK e retenção de água em solo na plantação de eucalipto (espécie: *Eucalyptus Urophylla* x *Eucalyptus Grandis*), os resultados evidenciaram que as mudas de eucalipto se desenvolveram mais rapidamente com o uso de HEDTA. Através de análises de biodegradação em solo ativado, ficou evidenciado que o HEDTA é biodegradável. Os resultados de síntese e caracterização do HEDTA e estudos de liberação controlada de NPK em solo podem ser consultados de forma detalhada em Senna *et al.* (2014, 2015, 2018).

## **5 Diisocianatos como agentes de entrecruzamento para preparo de hidrogéis**

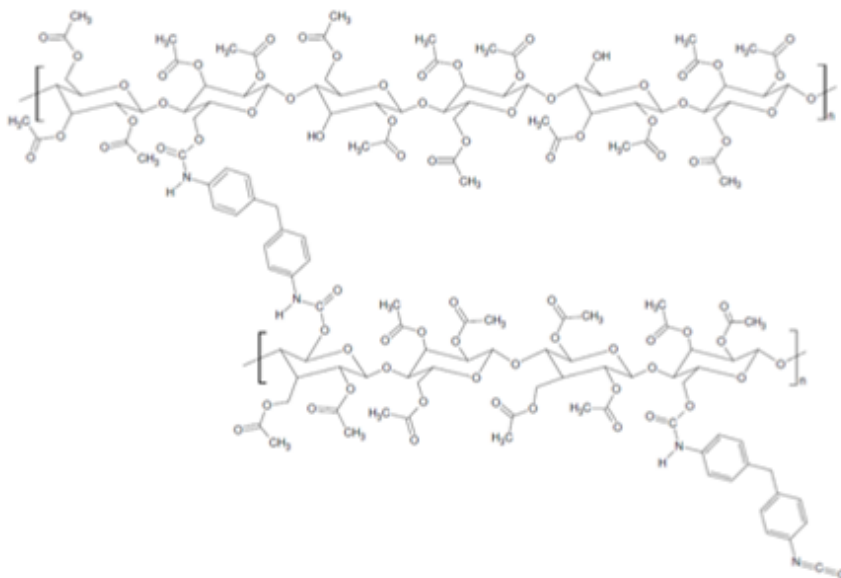
Os isocianatos são compostos orgânicos que têm como grupo funcional  $-N=C=O$  (nitrogênio, carbono e oxigênio), que reagem com compostos que possuam átomos de hidrogênio polarizados, como os polióis, a água, os extensores de cadeia etc. A maioria dos isocianatos usados comercialmente possuem no mínimo dois grupos funcionais e são chamados de diisocianatos. Eles podem ser aromáticos, alifáticos, ciclo-alifáticos ou policíclicos. No mercado, mais de 95% são aromáticos, à base do Tolueno diisocianato (TDI) e de Difenilmetano diisocianato (MDI). O 4,4'-MDI puro é uma molécula simétrica, possuindo grupos NCO com reatividades iguais.

Os Poliuretanos (PU) são polímeros produzidos pela reação de poliadição de isocianatos, principalmente o 4,4'- difenilmetano diisocianato (MDI) e o Tolueno diisocianato (TDI), com polióis, poliéterespolióis ou poliésteres polióis; caracterizados pela formação da ligação do tipo  $-NH-$

CO–O–, chamada de ligação uretânica. Eles podem ser encontrados na forma de termoplásticos, termofixos, fibras, entre outros, dependendo de sua estrutura química e da funcionalidade das matérias-primas empregadas em sua síntese.

Rosa (2016) sintetizou hidrogéis obtidos por meio da modificação de acetato de celulose (AC) com grau de substituição (GS) 2,5 através da reticulação com 4,4' - Difenilmetano Diisocianato (MDI), na estequiometria 1:1, em meio homogêneo, variando a umidade e o tempo de homogenização. A Figura 9 mostra uma estrutura parcial do hidrogel preparado pela reticulação do acetato de Celulose (AC) com grau de substituição (GS) 2,5 através da reticulação com 4,4' - Difenilmetano Diisocianato (MDI).

**Figura 9** - Estrutura parcial do hidrogel de acetato de celulose entrecruzado com diisocianato MDI



Fonte: Elaborado pelos autores.



As aplicações potenciais desses hidrogéis foram testadas como fase estacionária em cromatografia de exclusão por tamanho, tendo sido avaliada sua eficiência no fracionamento e separação de polímeros naturais e sintéticos. Os resultados mostraram a eficácia do hidrogel como fase estacionária na separação de polímeros, abrindo uma gama de oportunidades, levando-se em consideração a simplicidade do processo e os baixos custos a ele atribuídos.

## **6 Considerações finais**

Atualmente, o mundo está passando por grandes mudanças devido às inovações tecnológicas, como por exemplo, a chegada da indústria 4.0 que está modificando muito os processos produtivos na indústria, nos hospitais, nos supermercados, nos escritórios e na maneira de viver de todos nós. Diante deste cenário, a indústria de papel e celulose está passando por dificuldades, porque, os jornais, revistas e documentos que antes eram impressos consumindo papel, hoje estão sendo substituídos por versões digitais, desta forma diminuindo o consumo de papel. A inovação e o desenvolvimento de novos produtos de celulose terão a capacidade de contrabalancear essa situação e dar um reequilíbrio para a indústria de papel e celulose. Nesse capítulo, evidenciamos a possibilidade de obtermos novos produtos derivados de celulose que são capazes de melhorar o meio ambiente e a agricultura e dar um valor agregado aos produtos derivados de celulose. Nosso grupo de pesquisa está desenvolvendo novos produtos derivados de celulose há mais de 10 anos, publicamos diversos trabalhos sobre o assunto em revistas científicas de renome. Acreditamos que poderemos desenvolver novos produtos derivados de celulose fazendo com que esses produtos tenham elevado valor agregado possibilitando o reequilíbrio da indústria de papel e celulose com a chegada da quarta revolução industrial.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao projeto de pesquisa regular FAPESP 2016/19896-2, CNPq, CAPES e a UFSCAR.

## REFERÊNCIAS

BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL (BNDES). **Potencial de diversificação da indústria química brasileira: Poliuretanos e seus intermediários**. Rio de Janeiro, 1ª edição, Abril 2014. 42 p. Disponível em: <https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/15322/1/Diversifica%C3%A7%C3%A3o%20da%20ind%C3%BAstria%20qu%C3%ADmica%20brasileira%20-%20sum%C3%A1rio%20do%20estudo.pdf>. Acesso em: 6 jun. 2019.

BOTARO, V.R. *et al.* Hidrogéis superabsorventes a base de acetato de celulose modificado por dianidrido 3, 3', 4, 4' benzofenona tetracarboxílico (BTDA): Síntese, Caracterização e Estudos Físico-Químicos de Absorção. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, n. 4, p. 278–284, 2009.

CARVALHO, S. C. F.; SANTOS, A. T. S.; DINIZ, J. C.; ROCHA, S.A.S.; LIMA, C. B. A. **Síntese e caracterização de acetato de celulose obtido a partir do bagaço da cana-de-açúcar**. In: 5º CONGRESSO NORTE-NORDESTE DE QUÍMICA E 3º ENCONTRO NORTENORDESTE DE ENSINO DE QUÍMICA, Natal, p. 1–18, 2013.

CHANG, C.; ZHANG, L. Cellulose-based hydrogels: Present status and application prospects. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, n.1, p. 40–53, 2011.

DANTAS, P.A. **Géis superabsorventes de propionato acetato de cellose e acetato de celulose: Síntese, caracterização e liberação controlada de pesticida**. 2011. 125 f. Dissertação (Mestre em Ciências dos Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2011.

EDGAR, K. J.; BUCHANAN, C. M.; DEBENHAM, J.S.; RUNDQUIST, P. A.; SEILER, B. D.; SHELTON, M. C. *et al.* Advances in cellulose ester performance and application. **Progress in polymer Science**, v. 26, p. 1605, 2001.

KONO, H.; FUJITA, S. Biodegradable superabsorbent hydrogels derived from cellulose by esterification crosslinking with 1,2,3,4-butanetetracarboxylic dianhydride. **Carbohydrate Polymers**, v.87, n. 4, p. 2582–2588, 2012.

OLIVEIRA, V.A. *et al.* Hydrogels of cellulose acetate crosslinked with pyromellitic dianhydride – Part I: Synthesis and swelling kinetics. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p 102 – 106, 2013.

PEPPAS, N. A.; KHARE A.R. Preparation, structure and diffusional behavior of hydrogels in controlled release, **Adv. Drug Deliv. Rev.** v. 11, p. 1-35, 1993.

ROORDA, W. E.; BODDE, H. E.; De Boer, A. G. Junginger Synthetic hydrogels as drug delivery systems. **Pharm. Weekbl. Sci.** 8 ed. 1986. p. 165-189.

ROSA W. O. **Géis de acetato de celulose entrecruzados por diisocianatos: aplicação para remoção de metais contaminantes.** 2016. 91 f. Dissertação (Mestrado em PPGCM Programa de pós-graduação em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, 2016.

SENNA, A. M.; BOTARO, V. R. Biodegradable derived from cellulose acetate and EDTA as a reduction substrate of leaching NPK compound fertilizer and water retention in soil. **Journal of Controlled Release**, v. 260, p. 194-201, 2017.

SENNA, A. M.; DO CARMO, J. B.; DA SILVA, J. M. S.; BOTARO, V. R. Synthesis, characterization and application of hydrogel derived from cellulose acetate as a substrate for slow-release NPK fertilizer and water retention in soil. **Journal of environmental chemical engineering**. v. 3, p. 996-1002, 2015.

SENNA, A. M.; NOVACK, K. M.; BOTARO, V. R. Synthesis and characterization of hydrogels from cellulose acetate by esterification crosslinking with EDTA dianhydride. **Carbohydrate Polymers**, v. 114, p. 260-268, 2014.

VOGEL, A. I. Fundamental theoretical principles of reactions in solution. In: VOGEL, A. I. **Textbook of quantitative chemical analysis.** Londres: Longman scientific & Technical, 1989, p. 56.





# LIGNINA: PROPRIEDADES E APLICAÇÕES

**Eng. Luísa Carvalho Pereira Araújo**

Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, *campus* de Sorocaba. Programa de Pós-Graduação em Planejamento e Uso dos Recursos Renováveis (PPGPUR).

**Ms. Jéssica de Souza Rodrigues**

Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, *campus* de Sorocaba. Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais (PPGCM).

E-mails para correspondência: [luisacarvalhoaraujo2@gmail.com](mailto:luisacarvalhoaraujo2@gmail.com); [jessica\\_rodrigues@yahoo.com.br](mailto:jessica_rodrigues@yahoo.com.br)



## RESUMO

A lignina é o segundo biopolímero mais abundante da Terra, sendo o primeiro lugar ocupado pela celulose. Em contrapartida, é considerada a maior fonte de polímeros aromáticos de natureza fenólica encontrados na natureza. Diferentemente da celulose, a lignina tem uma estrutura molecular complexa e extremamente amorfa, com grupos alifáticos e aromáticos. As porcentagens de lignina presente em materiais lignocelulósicos variam de acordo com a fonte vegetal, idade da planta, período de colheita e outros requisitos. O aproveitamento e reciclagem desse resíduo de processos reduziriam os problemas ambientais ligados à estocagem inadequada na natureza, agregaria valor aos constituintes dos materiais lignocelulósicos e diminuiria o uso de combustíveis fósseis. Neste intuito, este capítulo apresentou um estudo sobre as principais aplicações da lignina, baseando-se em dados e pesquisas atuais, como uma forma de denotar sua importância tanto ambiental como econômica.

**Palavras-chave:** Lignina. Biomassa. Aplicações.

## 1 Introdução

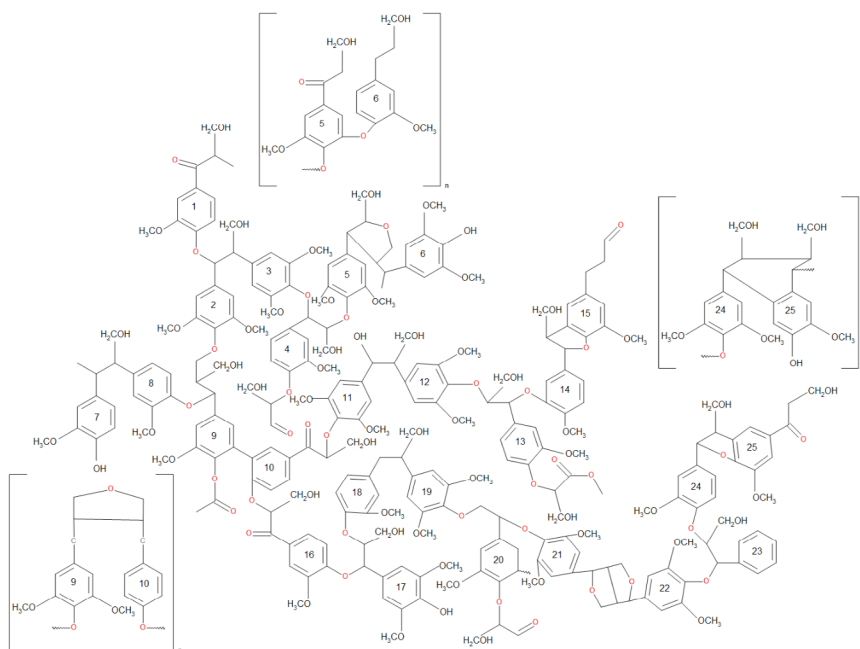
A lignina é um biopolímero presente nas gimnospermas e angiospermas, com função primordial no transporte de água, nutrientes e metabólitos. Assim como, sendo responsável pela resistência mecânica de vegetais, além de proteger os tecidos contra o ataque de microorganismos. Vegetais primitivos como fungos, algas e líquens não são lignificados (FENGEL; WEGENER, 1984).

O teor de lignina varia de acordo com as espécies vegetais em torno de 15% a 35%, e sua estrutura química também não é a mesma para diferentes espécies. Devido a sua alta concentração na madeira, a lignina é um produto secundário no processo de polpação celulósica, por via química. Embora seja estimado 70 milhões de toneladas de lignina,

advinda da produção de polpa celulósica, em escala mundial, apenas 2% são utilizadas como produto no mercado (GANDINI; BELGACEM, 2008).

Atualmente a principal utilização da lignina é como fonte de energia. A pequena parcela usada como produto é baseada em suas características dispersantes e adesivas, sendo aplicada como dispersante para pigmentos, produtos cerâmicos, pesticidas, como emulsificante de óleos e látex, aditivo em concreto e cimento, entre outros. Uma das razões principais da lignina ser usada apenas para queima e geração de energia, consiste em sua estrutura complexa. Em 1974, Nimz publicou um esquema estrutural para a lignina da faia (*Fagus silvatica*), Figura 1.

**Figura 1** - Estrutura molecular da lignina da faia



Fonte: Adaptado de Nimz, 1974.



Além de ser um polímero natural de constituição difícil de ser estabelecida, por causa não somente da complexidade de sua formação, baseada em unidades fenilpropanóides interligadas por diferentes tipos de ligações, como também porque sofre modificações estruturais durante seu isolamento das paredes celulares (MORAIS, 1991; MORAIS, 1994).

Portanto, devido ao grau de complexidade da lignina e ao desconhecimento, muitas vezes, dos estudos atuais e aplicabilidades deste biopolímero, este trabalho tem como objetivo apresentar uma análise de revisão dos principais usos e pesquisas atuais com referência à lignina.

## **2 Desafios no uso da lignina**

A lignina é usada, principalmente, como combustível, apesar da existência de um grande número de aplicações que aumentam o seu valor monetário. Porém, o potencial comercial destas aplicações não é competitivo com a produção atual da lignina; tendo como exemplo, a grande quantidade de produção desse biopolímero e sem aplicação promissora, o suficiente, para utilizar todo o potencial da lignina. Por outro lado, a qualidade de produtos à base de lignina nos campos mais maduros, como adesivos, adsorventes e dispersantes não é sempre superior à qualidade de outros produtos já existentes. Oportunidades para sucesso seriam maiores com a introdução de produtos de muita alta qualidade, cujas propriedades, excederiam àquelas dos produtos baseados em petróleo. Em adição ao problema econômico, existem problemas técnicos no uso da lignina. A maior parte destes problemas está relacionada à estrutura da lignina e em parte também do método de deslignificação (KOMURA, 2015).

## **3 Aplicações da lignina**

Os empregos que têm sido mais direcionados à lignina são: produção de resina fenólica, alimentação animal, uso como dispersantes, uso em biocompósito, aditivos e formação de blendas poliméricas, surfactante, espessante, aplicação em química fina, produtos cerâmicos, pesticidas, aditivos em concreto e cimento, entre outros (VISHTAL; KRASLAWSKI,

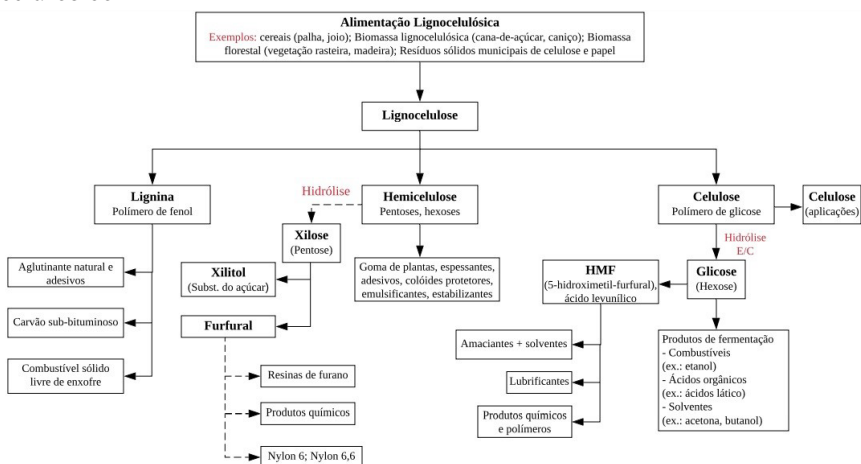
2011; LE DIGABEL; AVÉROUS, 2006; KHARADE; KALE, 1999; LANGE; DECINA; CRESTINI, 2013; LORA; GLASSER, 2002).

Outra aplicação que merece destaque por se tratar de um uso nobre para o emprego da lignina, e que tem sido bastante pesquisado, é como precursora para produção de fibras de carbono. Embora, essas finalidades sejam interessantes, suas proporções ainda são pequenas, principalmente em comparação à escalas industriais. Com base nisso, nos próximos tópicos será discutido detalhadamente as principais aplicações atuais citadas.

### 3.1 Biorrefinaria de materiais lignocelulósicos

A biorrefinaria a partir de materiais lignocelulósicos, usa um mix de fontes de biomassa para a produção de uma série de produtos por meio de uma combinação de tecnologias (SANTOS, 2011). Tal biorrefinaria consiste de três frações químicas básicas: (a) hemicelulose, polímeros de açúcar com cinco carbonos; (b) celulose, polímeros de glicose com seis carbonos; e (c) lignina, polímeros de fenol (FERNANDO *et al.*, 2006). A Figura 2 apresenta os produtos que podem ser obtidos a partir destas frações químicas.

**Figura 2** - Produtos potenciais obtidos na biorrefinaria de material lignocelulósico

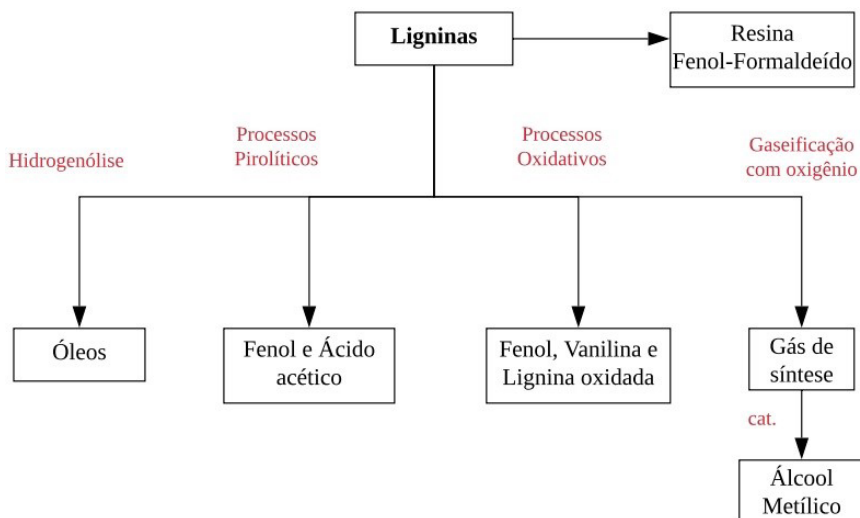


Fonte: Adaptado de Kamm *et al.*, 2006.

### 3.2 Derivados químicos

As ligninas são mais hidrofóbicas e podem ser transformadas em óleos com características semelhantes ao petróleo através da hidrogenólise. Processos pirolíticos, que fornecem fenol e ácido acético como produtos principais, são provavelmente mais interessantes para a indústria química, como mostra o fluxograma da Figura 3. Processos oxidativos também fornecem fenol, vanilina e lignina oxidada como produtos principais. Ligninas podem ainda ser utilizadas com vantagem na produção de resinas fenol-formaldeído. Assim como, as ligninas também são adequadas para gaseificação com oxigênio, fornecendo gás de síntese, que é essencial na produção de metanol, que pode ser utilizado como composto chave para a produção de uma grande variedade de produtos químicos (SCHUCHARDT *et al.*, 2001).

**Figura 3** - Componentes extraídos da lignina



Fonte: Adaptado de Schuchardt *et al.*, 2001.

### 3.3 Fertilizantes e pesticidas

Vários sistemas de matrizes incluindo fertilizantes, pesticidas e lignina tem sido descritos na literatura. Como, por exemplo, um gel de lignina reversível para liberação controlada de pesticidas. Muitos estudos descreveram a modificação química e física da lignina no aprimoramento de propriedades de revestimento, tal como sua sensibilidade à água. As ligninas estão sendo usadas para a liberação controlada de fertilizantes, e assim modificadas para liberação lenta de fertilizantes e herbicidas na agricultura (WANG; ZHAO, 2013). As ligninas são utilizadas em formulações de liberação controlada, como em revestimentos de camadas finas de grânulos de uréia (MULDER *et al.*, 2011) ou como microcápsulas de herbicidas formados pelo método de automontagem de camada a camada (DU; LI; LINDSTRÖM, 2014). Os liberadores das microcápsulas de herbicidas podem ser controlados pelo número de camadas de automontagem, e os resultados demonstraram que a lignina pode ser uma abordagem promotora para a liberação controlada de outros herbicidas e pesticidas. Assim sendo, uma alternativa viável, pois sabe-se que ureia é um fertilizante comumente usado, e devido à sua alta solubilidade em água, o mau uso leva facilmente ao excesso de nitrogênio no solo (NORGREN; EDLUND, 2014).

### 3.4 Nanotecnologia

A adsorção de íons multivalentes sobre a lignina e diferentes novos materiais contendo lignina como biocompósitos, nanocompósitos, biosorventes e hidrogéis tem sido de interesse recente. O foco está na forte união e remoção de diferentes íons multivalentes, por exemplo, das águas residuais (HE; LU; ZHANG, 2012; HE *et al.*, 2013; GUO; ZHANG; SHAN, 2008; YAO *et al.*, 2014). As propriedades de absorção de UV da lignina têm sido utilizadas no tratamento de tecidos com nanopartículas de lignina e as superfícies de fibra tratadas também mostraram propriedades antibacterianas e antiestáticas (ZIMNIEWSKA; KOZLOWSKI; BATOG, 2008).

### 3.5 Dispersantes

No campo de dispersantes, o foco difere significativamente, mas tanto a lignina do processo Kraft como os lignossulfonatos são empregados neste ramo. Sendo lignossulfonatos usados para partículas de  $\text{TiO}_2$  e nanofolhas de grafeno (YANG *et al.*, 2008, 2010), e a lignina Kraft para nanotubos de carbono e emulsificantes recicláveis (WEI *et al.*, 2014; MILCZAREK, 2014). Para aumentar a sacarificação enzimática de lignocelulose, o uso de lignossulfonatos é mostrado como um parâmetro de processo eficiente. A eficiência do processo é afetada, e um pH mais elevado de hidrólise, baixo peso molecular e boa sulfonação podem melhorar a sacarificação enzimática da celulose pura (ZHOU *et al.*, 2013; LOU *et al.*, 2013; WANG; LAN, 2013; LOU *et al.*, 2014).

### 3.6 Filmes e biocompósitos

Milczarek (2012) e colaboradores produziram filmes finos a partir das misturas de lignossulfonatos de licor negro e pirrol. Redes interpenetrantes de lignossulfonatos e o polímero conjugado, polipirrol, e opirroleare foram sintetizados por polimerização galvanostática em um eletrólito aquoso ácido. O filme é usado como o cátodo em baterias, particularmente baterias elétricas que devem ser capazes de armazenar energia a partir de células solares e turbinas eólicas (MILCZAREK; INGANÁS; 2012; NAGARAJU *et al.*, 2014). Crestini *et al.* (2010), discutem uma nova abordagem amigável ao ambiente para a funcionalização dos compostos de lignina, e um modelo à luz da exploração de material biocompatível para o desenvolvimento de novos fluxos de biorrefinaria de valor agregado. Duas estratégias são destacadas no artigo: uma funcionalização seletiva do polímero de lignina e uma despolimerização oxidativa para adquirir compostos monoméricos polifuncionais.

### 3.7 Fibras de carbono

Atualmente, o material de partida mais importante para a produção de fibra de carbono é o poliacrilonitrilo (PAN), mas devido aos altos custos, essas fibras carboníferas permanecem um produto de nicho para uso em aplicações industriais de ponta, aeroespacial, equipamentos esportivos e diferentes produtos automotivos de luxo (HUANG, 2009). No entanto, nos últimos tempos, o interesse pela lignina por seu uso como matéria-prima inextensível para a produção de fibras de carbono de qualidades razoáveis está crescendo rapidamente (GELLERSTEDT; SJÖHOLM; BRODIN, 2010; BAKER; GALLEGRO; BAKER, 2012). Obviamente, o sucesso ainda depende do conhecimento fundamental da química física da lignina.

As vantagens do uso de ligninas, como precursores das fibras de carbono, estão relacionadas ao alto teor e rendimento de carbono após a carbonização, e à falta de produtos de eliminação tóxica durante a carbonização. Além disso, a acessibilidade da lignina em grandes quantidades poderia impulsionar o desenvolvimento de materiais baratos, de baixo peso e fibra de carbono. Frank *et al.* (2014) também revisaram a avaliação do ciclo de vida de Das (2011), comparando diferentes precursores de fibra de carbono e processos de fabricação, e o resultado indicou que a lignina é o melhor precursor de fibra de carbono.

### 3.8 Espumas de Carbono

Espumas de carbono são materiais leves com alta resistência mecânica, baixo coeficiente de expansão térmica, condutividade térmica ajustável e grande área de superfície externa, o que os torna materiais adequados para armazenamento de energia, suporte de catalisadores e filtros (TSYNTSARKI *et al.*, 2012; WANG *et al.*, 2009; INAGAKI *et al.*, 2004). Com a escassez dos recursos fósseis a utilização de biomassa para a síntese de espumas de carbono tem recebido grande atenção, porém a produção de espuma de

carbono com poros controlados usando biomassa renovável como as fontes de carbono ainda é um desafio.

A despolimerização da lignina em monômeros fenólicos para a geração de produtos de maior valor agregado é amplamente descrito na literatura (ZHAO *et al.*, 2009; WANG *et al.*, 2018; CHENA *et al.*, 2018). Algumas pesquisas visam o emprego parcial da lignina na composição de espuma de carbono, como uma forma de aumentar o conteúdo renovável (BERNARDINI *et al.*, 2015; XUE *et al.*, 2014), outrora para o aumento da resistência mecânica, e ainda, como substituto parcial de fenol em espumas fenólicas (HU *et al.*, 2011; DEL SAZ-OROZCO *et al.*, 2012).

No trabalho desenvolvido por Qu *et al.* (2017), espumas de carbono foram produzidas a partir de resina de lignina-fenol-formaldeído para a separação de óleo/água. O progressivo desenvolvimento de materiais de fontes renováveis e recicláveis capazes de separarem óleo/água ocorrem devido ao aumento de resíduos oleosos industriais, acidentes gerados pelo derramamento de óleo e a crescente preocupação ambiental com o esgotamento mundial de água e/ou recuperação desta (XIAO *et al.*, 2013; FENG *et al.*, 2004).

#### **4 Considerações finais**

No presente estudo pode-se concluir que além da lignina ser frequentemente utilizada na indústria de produção de papel e celulose para a geração de calor mediante sua queima, a presença de unidades aromáticas e fenólicas reativas, após isolamento e fracionamento da lignina, desperta o interesse para o desenvolvimento de produtos derivados, como: estabilizantes para plásticos, resinas fenólicas, benzeno, dispersantes, antioxidantes, pesticidas, carvão vegetal, espumas de carbono e outras utilizações.

## REFERÊNCIAS

ACOSTA, E. L. J.; CHÁVEZ, T. I. P.; MARTÍNEZ, O. L. J.; RIOS, V. A.; GALLARDO F. S.; CONTRERAS, Z. A. E. Lignin in storage and renewable energy applications: A review. **Journal of Energy Chemistry**, v. 27, n. 5, p. 1422-1438, 2018.

BAKER, D. A., GALLEGU, N. C., BAKER, F. S. On the characterization and spinning of an organic-purified lignin toward the manufacture of low-cost carbon fiber. **J Appl Polym Sci**, v. 124, p. 227-234, 2012.

BERNARDINI, J.; ANGUILLI, I.; COLTELLI, M.-B.; CINELLI, P.; LAZZERI, A. "Optimizing the lignin based synthesis of flexible polyurethane foams employing reactive liquefying agents", **Polym. Int.**, v. 64, p. 1235-1244, 2015.

CHENA, C.; JINA, D.; OUYANGA, X.; ZHAO, L.; QIU, X.; WANG, F. "Effect of structural characteristics on the depolymerization of lignin into phenolic monomers". **Fuel**, v. 223, p. 366-372, 2018.

CRESTINI, C.; CRUCIANELLI, M.; ORLANDI, M.; SALADINO, R. Oxidative strategies in lignin chemistry: a new environmental friendly approach for the functionalisation of lignin and lignocellulosic fibers. **Catal Today**, v. 156, p. 8-22, 2010.

DAS, S. Life cycle assessment of carbon fiber-reinforced polymer composites. **Int J Life Cycle Assess**, v. 16, p. 268-282, 2011.

DEL SAZ-OROZCO, B.; OLIET, M.; ALONSO, M.V.; ROJO, E.; RODRÍGUEZ, F. "Formulation optimization of unreinforced and lignin nanoparticle-reinforced phenolic foams using an analysis of variance approach", **Compos. Sci. Technol.**, v. 72, p. 667-674, 2012.

DU, X.; LI, J.; LINDSTRÖM, M. E. Modification of industrial softwood kraft lignin using Mannich reaction with and without phenolation pretreatment. **Industrial Crops and Products**, v. 52, p. 729-735, 2014.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**. New York: Walter de Gruyter, 1984. p. 613.

FENG, L.; ZHANG, Z.Y.; MAI, Z. H. *et al.* "A super-hydrophobic and super-oleophilic coating mesh film for the separation of oil and water". **Angewandte Chemie International Edition**, v. 43, p. 2012-2014, 2004.



- FERNANDO, S.; ADHIKARI, S.; CHANDRAPAL, C.; MURALI N. Biorefineries: Current Status, Challenges and a Future Direction. **Energy & Fuels**, v. 20, p. 1727-1737, 2006.
- FRANK, E.; STEUDLE, L. M.; INGILDEEV, D.; SPÖRL, J. M.; BUCHMEISER, M. R. Carbon fibers: precursor systems, processing, structure, and properties. **AngewChemInt Ed**, v. 53, p. 2-39, 2014.
- GANDINI, A.; BELGACEM, M. Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources. **Elsevier**, p. 1-70, 2008.
- GELLERSTEDT, G.; SJÖHOLM, E.; BRODIN, I. The wood-based biorefinery: a source of carbon fiber. **Open Agric J**, v. 3, p. 119-124, 2010.
- GUO, X.Y.; ZHANG S.Z.; SHAN, X. Q. Adsorption of metal ions on lignin. **J Hazard Mater**, v. 151, p. 134-142, 2008.
- HE, Z. W.; LU, Q. F.; ZHANG, J.Y. Facile preparation of hierarchical polyaniline-lignin composite with a reactive silver-ion adsorbability. **ACS Appl Mater Interfaces**, v. 4, p. 369-374, 2012.
- HE, Z.W.; HE, L.H.; YANG, J.; LU, Q.F. Removal and recovery of Au(III) from aqueous solution using a low-cost lignin-based biosorbent. **Ind Eng Chem Res**, v. 52, p. 4103-4108, 2013.
- HU, L.; ZHOU, Y.; ZHANG, M.; LIU, R. "Characterization and properties of a lingo-sulfonate based phenolic foam", **Bioresources**, v. 7, p. 554-564, 2011.
- HUANG, X. Fabrication and properties of carbon fibers. **Materials**, v. 2, p. 2369-2403, 2009.
- INAGAKI, M.; MORISHITA, T.; KUNO, A. *et al.* Sorption and recovery of heavy oils using carbonized fibers and recycling [J]. **Carbon**, v. 42, p. 497-502, 2004.
- KAMM, B.; GRUBER, P.R.; KAMM, M. Biorefineries – **Industrial Processes and Products**. Wiley-VCH, ISBN: 3-527-31027-4, Weinheim, Germany, 2006.
- KHARADE, A. Y.; KALE, D. D. Lignin-Filled Polyolefins. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 72, p. 1321-1326, 1999.
- KOMURA, R. K. **Investigação dos métodos de separação, uso e aplicação da Lignina proveniente da biomassa lignocelulósica**. 2015. 50 f. Trabalho de conclusão de curso - UNESP, 2015.

LANGE, H.; DECINA, S.; CRESTINI, C. Oxidative upgrade of lignin – **Recent routes reviewed. European**, v. 49, p. 1151-1173, 2013.

LE DIGABEL, F.; AVÉROUS, L. Effects of lignin content on the properties of lignocellulose-based biocomposite. **Carbohydrate Polymers**, v. 66, p. 537-545, 2006.

LORA, J. H.; GLASSER, W. G. Recent industrial applications of lignin: A sustainable alternative to nonrenewable materials, **Journal of Polymers and the Environment**, v. 10, n.1-2, p. 39-48, 2002.

LOU, H. M.; ZHU, J. Y.; LAN, T. Q.; LAI, H. R.; QIU, W. Q. pH-induced lignin surface modification to reduce nonspecific cellulase binding and enhance enzymatic saccharification of lignocelluloses. **Chemsuschem**, v. 6, p. 919-927, 2013.

LOU, H. M.; ZHOU, H. F.; LI, X. L.; WANG, M. X.; ZHU, J. Y.; QIU, X. Q. Understanding the effects of lignosulfonate on enzymatic saccharification of pure cellulose. **Cellulose**, v. 21, p. 1352-1359, 2014.

MILCZAREK, G. Kraft lignin as dispersing agent for carbon nanotubes. **J Electroanal Chem**, v. 638, p. 178-181, 2014.

MILCZAREK, G., INGANÄS, O. Renewable cathode materials from biopolymer/conjugated polymer interpenetrating networks. **Science**, v. 335, p. 1468-1471, 2012.

MORAIS, S.A.L.; NASCIMENTO, E.A.; PILÓ-VELOSO, D. Determinação do grau de condensação e do número de grupos metoxila por unidade monomérica de ligninas do *E. grandis* por Espectroscopia FTIR. **Química Nova**, v.17, p.5-8, 1994.

MORAIS, S.A.L., NASCIMENTO, E.R., PILÓ-VELOSO, D. Studies of *Eucalyptus grandis* lignin and Polyphenols content in *Eucalyptus grandis* by infrared spectroscopy. **J Bot ChemSoc**, v. 2, p.129-131, 1991.

MULDER, W. J.; GOSELINK, R. J.A.; VINGERHOEDS, M. H.; HARMSSEN, P. F.H.; EASTHAM D. Lignin based controlled release coatings. **Industrial Crops and Products**, v. 34, n.1, p. 915-920, 2011.

NAGARAJU, D. H.; REBIS, T.; GABRIELSSON, R.; ELFWING, A.; MILCZAREK, G.; INGANÄS, O. Charge storage capacity of renewable biopolymer/conjugated polymer interpenetrating networks enhanced by electro active opants. **Adv Energy Mater**, v. 4, p. 1-7, 2014.

- NIMZ, H.; LÜDEMANN, H.-D. Carbon-13 nuclear resonance spectra of lignins, 5. Oligomeric lignin model substances. **Makromol Chem**, n. 175, p. 2577-2583, 1974.
- NORGREN, M.; EDLUND, H. Lignin: Recent advances and emerging applications. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 19, n. 5, p. 409-416, 2014.
- PILÓ-VELOSO, D.; NASCIMENTO, E.A.; MORAIS, S.A.L. Isolamento e análise estrutural de ligninas. **Química Nova**, v.16, p. 435-448, 1993.
- QU, J.-Y.; HAN, Q.; GAO, F.; QIU J.-S. "Carbon foams produced from lignin-phenol-formaldehyde resin for oil/water separation". **New Carbon Materials**, v. 32, n. 1, 86-91, 2017.
- SALIBA, S. O. E. *et al.* Ligninas: métodos de obtenção e caracterização química. **Cienc. Rural**, Santa Maria, v. 31, n. 5, p. 917-928, oct. 2001.
- SANCHEZ, C.G.; LORA, E.S.; GÓMEZ, E.O. Gaseificação. **In ref.** 3, p. 255-347.
- SANTOS, M. R. F. R.; BORSCHIVER, S.; COUTO, M. A. P. G. Iniciativas para o uso da biomassa lignocelulósica em biorrefinarias: a plataforma sucroquímica no mundo e no Brasil. **Economia e Energia**, v. 82, p. 14-31, 2011.
- SCHUCHARDT, U.; RIBEIRO, M. L.; GONCALVES, A. R. A indústria petroquímica no próximo século: como substituir o petróleo como matéria-prima. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 24, n. 2, p. 247-251, 2001.
- TSYNTSARSKI, B; PETROVA, B; BUDINOVA, T. *et al.* Porosity development during steam activation of carbon foams from chemically modified pitch [J]. **Microporous and Mesoporous Materials**, n. 154, p. 56-61, 2012.
- VISHTAL, A.; KRASLAWSKI, A. Challenges in industrial applications of technical lignins. **Bioresource**, v. 6, n. 3, p. 3547-3568, 2011.
- WANG, G.; LIU, X.; ZHANG, J.; SUI, W.; JANG, J.; SI, C. "One-pot lignin depolymerization and activation by solid acid catalytic phenolation for lightweight phenolic foam preparation". **Industrial Crops and Products**, v.124, p. 216-225, 2018.
- XIAO, N.; ZHOU, Y.; LING, Z. *et al.* "Synthesis of a carbon nanofiber/carbon foam composite from coal liquefaction residue for the separation of oil and water". **Carbon**, v. 59, p. 530-536, 2013.

XUE, B.L.; WEN, J.L.; SUN, R.C. “Lignin-based rigid polyurethane foam reinforced with pulp fiber: synthesis and characterization”. **ACS Sustain. Chem. Eng.**, v. 2, p.1474–1480, 2014.

WANG, X.; ZHAO, J. Encapsulation of the Herbicide Picloram by Using Polyelectrolyte Biopolymers as Layer-by-Layer Materials. **J. Agric. Food Chem.**, v. 61, n. 16, p. 3789-3796, 2013.

WANG, Z. J.; LAN, T. Q.; ZHU, J. Y. Lignosulfonate and elevated pH can enhance enzymatic saccharification of lignocelluloses. **Biotechnol Biofuels**, v. 6, n. 9, p. 1-10, 2013.

WEI, Z. J.; YANG, Y.; YANG, R.; WANG, C. Y. Alkaline lignin extracted from furfural residues for pH-responsive Pickering emulsions and their recyclable polymerization. **Green Chem**, v. 14, p. 3230-3236, 2014.

YANG, D.; QIU, X.; PANG, Y.; ZHOU, M. Physical properties of calcium lignosulfonate with different molecular weights as dispersant in aqueous suspension. **J Dispers Sci Technol**, v. 29, p. 1296-1303, 2008.

YANG, Q.; PAN, W. J.; HUANG, F.; LI, K.C. Fabrication of high-concentration and stable aqueous suspensions of graphene nano sheets by noncovalent functionalization with lignin and cellulose derivatives. **J Phys Chem C**, v. 114, p. 3811-3816, 2010.

YAO, Q.X.; XIE, J.J.; LIU, J.X.; KANG, H.M., LIU, Y. Adsorption of lead ions using a modified lignin hydrogel. **J Polym Res**, v. 21, n. 465, p. 1-16, 2014.

ZHAO, X.; LAI, S.; LIU, H.; GAO, L. “Preparation and characterization of activated carbon foam from phenolic resin”, **Journal of Environmental Sciences**, v. 21, n.1, p. S121–S123, 2009.

ZHOU, H. F.; LOU, H. M.; YANG, D. J.; ZHU, J. Y.; QIU, X.Q. Lignosulfonate to enhance enzymatic saccharification of lignocelluloses: role of molecular weight and substrate lignin. **Ind Eng Chem Res**, v. 52, p. 8464-8470, 2013.

ZIMNIEWSKA, M.; KOZŁOWSKI, R.; BATOG, J. Nanolignin modified linen fabric as a multifunctional product. **Mol Cryst Liq Cryst**, v. 484, p. 409-416, 2008.



# POLIOSES E SUAS APLICAÇÕES

**Ms. Roberta Ranielle Matos de Freitas**

Universidade Federal de Ouro Preto - UFOP, Escola de Minas, Rede Temática de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais (REDEMAT)

**Ms. Karina Palmizani do Carmo**

Universidade Federal de Ouro Preto - UFOP, Escola de Minas, Rede Temática de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais (REDEMAT).

E-mails para correspondência: [roberta.ranielle@hotmail.com](mailto:roberta.ranielle@hotmail.com); [karinapalmezani@hotmail.com](mailto:karinapalmezani@hotmail.com)



## RESUMO

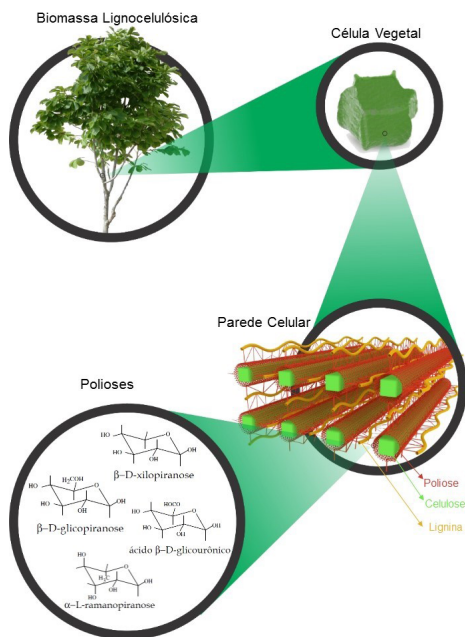
A crescente preocupação mundial com o meio ambiente tem buscado alternativas sustentáveis para substituição de produtos derivados da indústria petroquímica por produtos derivados da biomassa, que são abundantes e possuem em sua maioria baixo custo. Dentre esses os componentes da biomassa, as polioses têm grande destaque e uma vasta gama de aplicações, o que agrega valor aos produtos das biorrefinarias e resíduos agroindustriais. Este capítulo apresenta uma revisão sobre os principais tipos de polioses dando destaque para suas aplicações e produtos mais utilizados.

**Palavras-chave:** Biorrefinaria. Polioses. Xilanas, Mananas e Glucanas.

## 1 Introdução

O uso de petroquímico tem levado a preocupações ambientais e econômicas, aumentando assim o estudo sobre biomassa vegetal como matéria prima em um vasto campo da tecnologia. A biomassa lignocelulósica é uma das mais importantes fontes de baixo custo de polissacarídeos renováveis (RAO *et al.*, 2019).

A madeira é um dos materiais de origem biológica mais conhecido e utilizado. Os principais componentes macromoléculas da parede celular vegetal, considerada um compósito polimérico, são celulose, lignina e um grupo de polissacarídeos denominados polioses. Também estão presentes componentes minoritários de baixo peso molecular, extrativos e substâncias minerais (HODGE *et al.*, 2009). A Figura 1 apresenta a biomassa lignocelulósica até os componentes da parede celular e por fim as polioses.

**Figura 1** - Biomassa lignocelulósica e seus componentes

Fonte: Elaborado pelas autoras.

A parede celular tem grande importância no desenvolvimento das plantas. Algumas funções são definir o tamanho e forma da célula, conferir resistência mecânica, proteção contra o ataque de predadores e patógenos, promover a adesão entre as células, delimitar o tamanho e as propriedades físico-químicas das moléculas que tem acesso ao interior da célula, controlar o nível de umidade e ainda pode funcionar como reserva energética (SOCCOL *et al.*, 2010).

Dentre os componentes da parede celular da madeira, as polioses têm várias aplicações a fim de agregar valor aos produtos em biorrefinarias. São heteropolissacarídeos responsáveis por aproximadamente 20-30% da massa seca da madeira e tem como principal função proporcionar sustentação à parede celulósica associada à celulose (ZHANG *et al.*, 2019).



As cadeias moleculares das polioeses são mais curtas que a da celulose, podendo existir grupos laterais e ramificações em alguns casos (BHAGIA, 2018). Os carboidratos que integram estes polímeros são unidades de D-glicose, D-galactose, D-xilose, D-manose e L-arabinose. Além desses, estão presentes ácidos D-glucurônico, D-galacturônico e D-4-O- metilglucurônico (FREIRE *et al.*, 2003).

O conhecimento profundo a respeito da química da madeira se tornou indispensável para a melhor utilização de forma sustentável. Por apresentarem grande quantidade de moléculas, os materiais lignocelulósicos tem despertado interesse econômico na aplicação desses materiais nas chamadas biorrefinarias. Biorrefinaria é definida como instalações, equipamentos e processos que convertem a biomassa em biocombustível ou produtos químicos e que ainda podem gerar eletricidade (SANTOS *et al.*, 2018).

As polioeses são usadas em bioprocessos para produção de diferentes moléculas com alto valor agregado, como: proteínas microbianas, ácidos orgânicos, etanol, enzimas e metabólitos secundários biologicamente ativos (ALEXANDRINO *et al.*, 2007). Assim, o uso de polioeses, provenientes da indústria agrícola, como matérias-primas em bioprocessos pode permitir a produção de materiais com aplicações industriais (TAMANINI; HAULY, 2004).

O presente capítulo aborda o uso e definição das polioeses em biorrefinarias, além dos estudos atuais acerca de suas aplicações investigadas pelos cientistas.

## 2 Polioeses

Polioeses são polissacarídeos presentes na madeira em menor grau de polimerização que a celulose, sendo o segundo polissacarídeo mais importante da parede celular vegetal. A massa molecular varia entre 25.000 a 35.000 g/mol e estão associadas à celulose e à lignina nos tecidos vegetais. Diferente da celulose, as polioeses apresentam composição de várias unida-

des de açúcar, com cadeias moleculares menores e ramificadas. A celulose contém exclusivamente D-glicose como unidade repetitiva, já as poliose apresentam variações das seguintes unidades de açúcares:  $\beta$ -D-xilose,  $\beta$ -D-manose,  $\beta$ -D-glicose,  $\alpha$ -L-arabinose,  $\alpha$ -D-galactose, ácido  $\beta$ -D-glicourônico, ácido  $\beta$ -D-galactourônico e ácido  $\alpha$ -D-4-metilglicourônico. São classificados em pentoses, hexoses, e/ou ácidos urônicos (MORAIS, 2016).

As poliose são insolúveis em água e solúveis em soluções alcalinas. As poliose definem as propriedades estruturais na parede celular e desempenha funções na regulação do crescimento e desenvolvimento das plantas (PALANIAPPAN *et al.*, 2017).

As poliose, diferente da celulose, são amorfas em seu estado natural. Assim, a maioria dos agentes químicos atinge com muito mais facilidade as poliose do que a celulose, que possui regiões cristalinas (ESTEVES, 2011). A Tabela 1 relaciona as principais diferenças entre celulose e poliose.

**Tabela 1** – Diferenças entre celulose e poliose

<b>Celulose</b>	<b>Poliose</b>
consiste em unidades de açúcares ligadas entre si	consiste em várias unidades de açúcar ligadas entre si
tem grau de polimerização elevado	tem grau de polimerização baixo
possui regiões amorfas e cristalinas	são amorfas
estrutura não-ramificada	estrutura ramificada

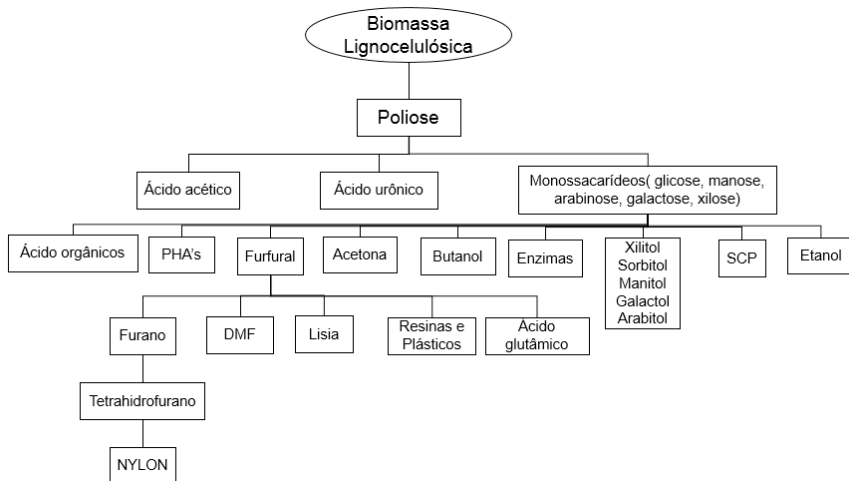
Fonte: Elaborado pelas autoras.

As poliose possuem notáveis propriedades como: biodegradabilidade, bioatividade e biocompatibilidade, o que permite uma ampla aplicação em diversas áreas, originando produtos de valor agregado (LUO *et al.*, 2019).

A partir das poliose é possível obter adesivos, emulsificantes, gomas vegetais para produção de espessantes, estabilizantes, fármacos, combustíveis, entres outros produtos químicos como precursores para polimeriza-

ção (PEREIRA JR *et al.*, 2008; LUO *et al.*, 2019). A Figura 2 apresenta os principais produtos que podem ser gerados a partir das poliose, como alimentos, medicamentos, energia, indústria química e materiais poliméricos.

**Figura 2** – Biorrefinaria de lignocelulósicos: produtos de poliose



Fonte: Adaptado de Pereira Jr *et al.*, 2008.

São vários os trabalhos que estão investigando aplicações de poliose. A poliose, extraída de um resíduo florestal de Pinus, foi funcionalizada por acetilação e depois seguido pela peroxidação para gerar um adsorvente ativo para corantes verde malaquita. O corante verde malaquita é usado como antisséptico, corante bacteriológico, indicador de pH. Quando absorvido pelo organismo é metabolizada na forma de carbinol que entra nas células e é novamente metabolizada, transformando em leucomalaquita. Ao permanecer no organismo por longos períodos tem efeitos tóxicos. A poliose mostrou-se um excelente agente de absorção do verde de malaquita nas diferentes condições de temperatura, pH e concentração. Chegaram à conclusão que o adsorvente sintetizado pode ser regenerado com alta capacidade de reutilização até 16 ciclos de repetição com um consumo total

de 1293,38 g/g em ciclos. Por isso, seria uma alternativa para remoção do corante verde malaquita em efluentes das águas residuais (GAUTAM *et al.* 2018).

A poliose também foi usada como adsorvente de nitrato de prata. O estudo do comportamento de adsorção do  $\text{AgNO}_3$  na biomassa de polioses seria útil para expandir a sua utilização, como estabilizador de nanopartículas de metais nobres e adsorvente de íons de metal (PENG *et al.*, 2018).

Em outro estudo, a poliose foi polimerizada por enxerto caprolactona. Eles obtiveram sucesso na polimerização e as propriedades termoquímicas do copolímero enxertado mostraram que os enxertos podem atuar como plastificante interno e transformar poliose em material termoplástico com uma Tg que varia de 84,1 e 95,2 °C. Os copolímeros foram capazes de formar filmes com boas propriedades mecânicas. Os materiais sintetizados exibiram alta biodegradabilidade e são materiais interessantes para utilização em bioplástico e outras aplicações indústrias (FARHAT *et al.*, 2018).

As polioses são classificadas de acordo com o resíduo de açúcar principal, em xilanas, mananas e glucanas. Dependendo da espécie vegetal, estágio de desenvolvimento e do tipo de tecido, pode-se encontrar diferentes subclasses de polioses. São subclasses das polioses: glucuronoxilanas, arabinoxilanas, mananas lineares, glicomananas, galactomananas, galactoglicomananas,  $\beta$ -glucanas e xiloglucanas (PALANIAPPAN *et al.*, 2017).

## 2.1 Xilanas

Uma das polioses mais abundantes na parede vegetal são as xilanas, assim são as principais cadeias representantes das polioses. São heteropolissacarídeos compostos por unidades de xilose que se encontram ligadas entre si através de ligações glicosídicas  $\beta$ -1,4 e ramificadas por ligações glicosídicas  $\alpha$ -1,2 com ácido 4-O-metilglucurônico (SOCCOL *et al.*, 2010)

A desconstrução dos carboidratos constituintes das xilanas, principalmente xilose e arabinose, é fundamental para o uso eficiente da biomassa vegetal na produção de biocombustíveis (PALANIAPPAN *et al.*, 2017).

As xilanas obtidas a partir de sabugo de milho foram aplicadas como aditivos para a fabricação de papel, impressão têxtil e indústria farmacêutica (RIBEIRO *et al.*, 2017). As xilanas também foram estudadas para a produção de filmes na indústria alimentícia, biossíntese de enxertos, suturas e produção de curativos.

Dentre as aplicações das xilanas, uma das mais importantes encontram-se na produção do furfural, através da hidrólise ácida de pentosanas derivadas de plantas e resíduos agroindustriais (RIBEIRO *et al.*, 2012).

Com o desenvolvimento industrial, fez-se necessário agregar valor aos resíduos agrícolas, antes descartados ou utilizados como fonte de energia através da queima. Como as principais fontes de matéria-prima do furfural são casca de aveia, casca de arroz, bagaços e espigas de milho, isso garante suprimento ininterrupto para sua produção.

O Furfural é utilizado como solvente e principalmente como material de partida e molécula base para vários produtos químicos, dentre eles podemos destacar o hidroximetilfurfural (HMF), tetrahydrofurano (THF), óleos lubrificantes, resinas furfurais e fenólicas, borrachas sintéticas, nylon, álcool furfurílico, furfurilamina, ácido furóico, ácido levulínico, entre outros. Através destes produtos, além de solventes orgânicos e polímeros, são produzidos pesticidas, herbicidas, medicamentos, fragrâncias, perfumes, vitamina C, fibras sintéticas, além de outros materiais que estão sendo desenvolvidos (RIBEIRO *et al.*, 2012; LUO *et al.*, 2019).

Na literatura, podemos encontrar muitos trabalhos que pesquisam diferentes técnicas utilizando vários tipos de solventes e catalisadores para produção de furfural com alto rendimento, sendo um dos principais objetivos da biorrefinaria na atualidade (JIA *et al.*, 2019; LUO *et al.*, 2019; WANG *et al.*, 2019).

No estudo realizado por Jia *et al.* (2019), com o intuito de desenvolver um catalisador ecológico de baixo custo, foi utilizado diatomita sulfonada carregada de estanho ( $\text{SO}_4^{2-}/\text{Sn-DM}$ ) como catalisador ácido sólido para desidratação da xilose para furfural, e obteve um rendimento de furfural de 80,97% e 84,39%, além disso o catalisador de ácido sólido também mostrou boa estabilidade após 5 ciclos.

Wang *et al.* (2019), desenvolveu catalisadores de fosfatos iônicos recicláveis ( $\text{FePO}_4$ ) na conversão de bagaço em furfural, investigando as condições de reação, estabilidade e a solubilidade dos catalisadores em água. Os resultados mostraram que o rendimento furfural máximo de 88,7% foi obtido pelo catalisador ( $\text{FePO}_4$ ) a 190°C por 120 minutos. Outro ponto importante, é que o catalisador pode ser reciclado e reutilizado na conversão do hidrolisado rico em xilose em furfural, sendo gradualmente dissolvido no sistema de reação após temperatura acima de 170 °C.

Na pesquisa feita por Lappalainen e Dong (2019), um método diferente utilizando reações de conversão realizadas por irradiação de micro-ondas a 180°C foi estudada, transformando a serragem de pinus previamente despolimerizada mecanicamente e catalisada por ácido sulfúrico, simultaneamente em ácido levulínico e furfural. Devido a irradiação por microondas, os tempos de reações foram curtos. Excelentes rendimentos de furfural (85%) foi alcançado com 4 horas de moagem e 20 minutos de irradiação e o melhor rendimento de ácido levulínico (38%) foi alcançado com 6 horas de moagem combinadas com 30 minutos de irradiação por micro-ondas.

## 2.2 Mananas e Glucanas

Dentre as polioses, as mananas e as glucanas são encontradas nas estruturas das paredes celulares de cereais, leveduras e fungos. São constituídas de unidades de glicose (MAGNANI; CASTRO-GÓMEZ, 2008).

Possuem alta bioatividade e estão sendo amplamente pesquisadas na área de prebióticos, nutrição (humana e animal) e fármacos, pois possuem ações e funções imunossupressoras, antimutagênicas, antitumoral, antibacterianas, antioxidantes, etc (FUKUDA *et al.*, 2009).

Além dessas aplicações, também são muito utilizadas em indústrias sucroalcooleira, cervejarias, panificações, entre outras áreas que utilizam a levedura como matéria prima, devido ao seu alto poder de fermentação (MAGNANI; CASTRO-GÓMEZ, 2008).

### 3 Considerações finais

A partir dos estudos apresentados, podemos concluir que as pesquisas com poliooses se tornam cada vez mais relevantes. Esse interesse é provocado pelo vasto campo de aplicações que se obtém com as poliooses, gerando assim maior valor agregado aos materiais lignocelulósicos. As aplicações podem ser para indústria de alimentos, medicamentos, energia, indústria química e materiais poliméricos. Dentre os produtos gerados a partir das poliooses, destaca-se o furfural que é uma molécula base para vários produtos químicos. Foram desenvolvidas novas técnicas para obtenção e aplicação do furfural nos últimos anos. Com base nas pesquisas recentes que foram apresentadas, as pesquisas em relação ao uso de poliooses em biorrefinarias estão em evidência por ser uma alternativa sustentável para substituição de produtos petroquímicos.

### REFERÊNCIAS

- ALEXANDRINO, A.M.; FARIA, H.G. de; SOUZA, C.G.M. de; PERALTA, R.M. Aproveitamento do resíduo de laranja para a produção de enzimas lignocelulolíticas por *Pleurotus ostreatus* (Jack:Fr). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 2, n. 27, p. 364-368, abr./jun. 2007.
- BHAGIA, S.; Pu Y.; EVANS, B. R.; DAVISON, B. H.; RAGAUSKAS, A. J. Hemicelulose characterization of deuterated switchgrass. **Bioresource Technology**, v. 269, p. 567-570, 2018. doi: doi.org/10.1016/j.biortech.2018.08.034
- ESTEVES, P.J. **Pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> diluído em reator piloto aquecido por vapor direto**. 2011. 93 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2011.
- FARHAT, W.; VENDITTI, R.; AYOUB, A.; PROCHAZKA, F.; FERNÁNDEZ-DE-ALBA, C.; MIGNARD, N.; TAHA, M.; BECQUART, F. Towards thermoplastic hemicellulose: Chemistry and characteristics of poly-(ε-caprolactone) grafting onto hemicellulose backbones. **Materials & Design**, v. 153, p. 298-307, 2018. doi: doi.org/10.1016/j.matdes.2018.05.013

FREIRE, C. S. R.; SILVESTRE, A. J. D.; NETO, C. P.; Identification of new hydroxy fatty acids and GARROTE, G. *et al.* Effects of Eucalyptus globulus wood autohydrolysis conditions on the reaction products. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, n. 22, p. 9006-9013, sep. 2003

FUKUDA, E.K.; VASCONCELOS, A.F.D.; MATIAS, A.C.; BARBOSA, A.M.; DEKKER, R.F.H.; DA SILVA, M.L.C. Fungal cell wall polysaccharides: purification and characterization. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 30, n. 1, p. 117-134, 2009.

GAUTAM, D.; KUMARI, S.; RAM, B.; CHAUHAN, G. S.; CHAUHAN, K. A new hemicellulose-based adsorbent for malachite green. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 4, p. 3889-3897, 2018. doi:doi.org/10.1016/j.jece.2018.05.029.

HODGE, D.B.; ANDERSSON, C.; BERGLUND, K.A.; ROVA, U., Detoxification Requirements for Bioconversion of Softwood Dilute Acid Hydrolyzates to Succinic Acid. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 44, p. 309-316, 2009.

JIA, Q.; TENG, X.; YU, S.; SI, Z.; LI, G.; ZHOU, M.; CAI, D.; QIN, P.; CHEN, B. Production of furfural from xylose and hemicelluloses using tin-loaded sulfonated diatomite as solid acid catalyst in biphasic system. **Bioresource Technology Reports**, v. 6, p. 145-151, 2019. doi:10.1016/j.biteb.2019.03.001

LAPPALAINEN, K.; DONG, Y. Simultaneous production of furfural and levulinic acid from pine sawdust via acid-catalysed mechanical depolymerization and microwave irradiation. **Biomass and Bioenergy**, v. 123, p. 159-165, 2019. doi:10.1016/j.biombioe.2019.02.017

LUO, Y.; LI, Z.; LI, X.; LIU X.; FAN, J.; CLARK, J. H.; HU, C. The production of furfural directly from hemicellulose in lignocellulosic biomass: A review. **Catalysis Today**, v. 319, p. 14-24, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.06.042>

MAGNANI, M.; CASTRO-GÓMEZ, R. J. H.  $\beta$ -glucana from *Saccharomyces cerevisiae*: constitution, bioactivity and obtaining. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 29, n.3, p. 631-650, 2008.

MORAIS, A. P. S.; SANSÍGOLO, C. A.; OLIVEIRA M. N. Effects of autohydrolysis of Eucalyptus urograndis and *Eucalyptus grandis* on influence of chemical components and crystallinity index. **Bioresource Technology**, n. 214, p. 623-628, 2016.



PALANIAPPAN, A. *et al.* Characterization of xylan from rice bran and finger millet seed coat for functional food applications. **Journal of Cereal Science**, v. 75, p. 296–305, 2017.

PENG, H.; YUAN, L.; ZHANG, J.; WU, X.; LIU, Y.; LIU, Y.; RUAN, R. Adsorption of AgNO<sub>3</sub> onto bamboo hemicelluloses in aqueous medium. **Carbohydrate Polymers**, n. 188, p. 8-16, 2018.

PEREIRA JR. N.; COUTO, M. A. P. G.; SANTA ANNA, L. M. M. Biomass of lignocellulosic composition for fuel ethanol production and the context of biorefinery. **Series on Biotechnology**. Rio de Janeiro: UFRJ: Ed. Amiga Digital, 2008. 45p.

RIBEIRO, P. R.; CARVALHO, J.R.M.; GERIS, R.; QUEIROZ, V.; FASCIO, M. FURFURAL – da biomassa ao laboratório de química orgânica. **Química Nova**, v. 5, n. 5, p. 1046-1051, 2012.

RIBEIRO *et al.* Utilização de hemiceluloses catiônicas, obtidas a partir do aproveitamento da palha de milho, associadas com tanino para o tratamento de efluentes de lavanderia industrial. **Química Nova**, v. 40, n. 1, p. 17–24, 2017.

RAO, J. *et al.* Fabrication of hemicelluloses films with enhanced mechanical properties by graphene oxide for humidity sensing. **Carbohydrate Polymers**, v. 208, p. 513–520, nov. 2018.

WANG, X.; LI, H.; LIN, Q.; LI, R.; LI, W.; WANG, X.; PENG, F.; REN, J. Efficient catalytic conversion of dilute-oxalic acid pretreated bagasse hydrolysate to furfural using recyclable ironic phosphates catalysts. **Bioresource Technology**, v. 290, 2019. doi:10.1016/j.biortech.2019.121764

ZHANG, Z. *et al.* Insights into biochar and hydrochar production and applications: A review. **Energy**, v. 171, p. 581–598, 2019.





# USOS E APLICAÇÕES DOS EXTRATIVOS DA MADEIRA NA INDÚSTRIA

**Eng. Erick Phelipe Amorim**

Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, *campus* de Sorocaba. Programa de Pós-Graduação em Planejamento e Uso dos Recursos Renováveis (PPGPUR).

**Ms. Diego Aleixo da Silva**

Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, *campus* de Sorocaba. Programa de Pós-Graduação em Planejamento e Uso dos Recursos Renováveis (PPGPUR).

E-mails para correspondência: [Erick.amorim95@hotmail.com](mailto:Erick.amorim95@hotmail.com); [diegoaleixo.florestal@gmail.com](mailto:diegoaleixo.florestal@gmail.com).



## RESUMO

A madeira é um material extremamente heterogêneo no que diz respeito a sua constituição sejam elas: físicas, mecânicas, energéticas químicas e anatômicas. Os fatores que determinam a qualidade do produto da madeira são principalmente sua constituição anatômica e química. A fração química da madeira possui estreita relação com a resistência da parede celular e seus elementos que compõe a estrutura anatômica da madeira: espessura da parede da fibra, diâmetro do lume da fibra, comprimento da fibra, diâmetro tangencial dos vasos, comprimento e altura dos raios, havendo variação dos teores no sentido medula-casca. Estudos desenvolvidos no que diz respeito à constituição química da madeira classifica- a majoritariamente em: celulose, hemicelulose, holocelulose, lignina e extrativos, sendo este último ocorrendo acidentalmente na parede celular da madeira que varia entre os grupos de classificação botânicas madeiras de coníferas os teores podem variar de 3 a 5% e para folhosas esses teores podem chegar até 15%. Os extrativos possuem uma ampla distribuição podendo ser classificado em: substância alifática, nitrogenada, alifática, terpenos, esteróides e glicosídeos. Para a produção de pasta celulósica os extrativos são removidos da parede celular sendo utilizadas apenas as fibras branqueadas para a utilização deste produto, posteriormente o licor negro constituído principalmente de um elevado percentual de extrativos sendo recuperado não tendo um destino adequado podendo ser empregado para geração de outros produtos no ramo industrial. Os produtos químicos que constituem os extrativos são desconhecidos havendo poucos estudos na literatura que explicam o potencial uso na indústria, mas que pelo seu potencial pode gerar uma gama de utilização de novos produtos para a sociedade.

**Palavras-chave:** Componentes acidentais da madeira. Utilização dos produtos florestais. Indústrias de base florestal.

## 1 Introdução

A madeira é um material biológico, e está sujeita a variabilidade em suas propriedades, tais como físicas, mecânicas e químicas, tais como: densidade, permeabilidade, comportamento quanto à capilaridade, condutividade térmica; difusão da água de impregnação, e teores dos seus constituintes químicos (BROCCO, 2015). Na maioria das espécies ocorre variação radial do teor de extrativos, para madeira os gradientes ocorrem da medula para a casca. Tais diferenças são decorrentes de mudanças progressivas no câmbio vascular e conseqüentemente nas dimensões e frequências de células por ele geradas, na deposição da parede celular e na formação do acúmulo de extrativos, o que influencia nas propriedades da madeira e na qualidade (PANSHIN; DE ZEEUW, 1964; ZOBEL; BUIJTENEN, 1989; MATSUNAGA *et al.*, 1996; OBATAYA *et al.*, 1998; SAKAI *et al.*, 1999; BERGANDER; SALMÉN, 2002; LONGUI, 2005; SANTOS, 2008; COUTO, 2014; PERTIWI, 2017).

O arranjo dos seus componentes físicos (macroscópicos, microscópicos e ultramicroscópicos) e químicos define a estrutura lenhosa como uma engenhosa organização arquitetônica da madeira.

Normalmente os extrativos da madeira encontram-se na faixa de 3 a 5% para madeira de coníferas KLOCH *et al.*, (2013), sendo que esta quantidade pode ser externamente variável, em algumas espécies nativas brasileiras que podem ultrapassar a faixa de 15%. Segundo Silvério *et al.*, (2006), as análises destes componentes podem ser feitas através da determinação dos grupos de componentes ou dos seus constituintes químicos, ou a nível gravimétrico, mais utilizado no processo de controle da fábrica de celulose.

A anatomia da madeira exerce importante papel nas propriedades químicas da madeira. À medida que a fibra apresenta um período de vida, tem-se o início do processo de certificação. A transformação da madeira do alburno em cerne é caracterizada pela morte das células de raio, consumo dos próprios compostos de reserva e impregnação por compostos extratáveis na parede celular da fibra (COUTO, 2014). Logo, a madeira mais afastada do câmbio vascular tende a apresentar maiores concentrações em extrativos totais.

Os extrativos compõem uma extraordinária diversidade compostos. As proporções exibem ampla variação e alguns desses componentes são encontrados em quantidade significativas em somente algumas espécies ou gêneros. Assim determinadas madeiras podem ser caracterizadas pela natureza e quantidade de seus extrativos. Os extrativos ocorrem na casca, folhas, acículas, flores, frutos e sementes e quase sempre as quantidades nessas partes das árvores são proporcionalmente maiores que na madeira. Os extrativos podem ser classificados da seguinte forma:

- Materiais voláteis com vapor de água;
- Solúveis em éter-etílico;
- Solúveis em álcool-etílico, e
- Solúveis em água.

Fengel e Wegener, (1984) propuseram uma classificação clássica e inicial sobre os diferentes tipos de extrativos comumente encontrados na madeira, que pode ser visto de acordo com a Figura 1.

**Figura 1** - Classificação dos componentes acidentais da madeira



Fonte: Elaborado pelos autores.

O termo extrativo refere-se às substâncias de baixa ou média massa molecular, que podem ser extraídas em água ou solventes orgânicos. Os constituintes da madeira solúveis em água são principalmente alguns sais minerais inorgânicos, açúcares e polissacarídeos. Os compostos solúveis em solventes orgânicos pertencem às classes dos ácidos graxos e ésteres graxos, álcoois de cadeia longa, esteroides, compostos fenólicos e glicosídeos Morais *et al.* (2005).

Segundo Moreira (2016), os extrativos são componentes que não fazem parte da estrutura química da parede celular. Eles incluem elevado número de compostos, sendo a maioria é solúvel em água quente, álcool, benzeno e outros solventes orgânicos neutros. Apresentam baixo peso molecular, exceto alguns como, por exemplo, os taninos. A presença de extrativos influencia a resistência ao ataque de fungos e insetos, a coloração, o odor, a permeabilidade, a densidade e a dureza da madeira.

## **2 Revisão Bibliográfica**

### **2.1 Usos e aplicações dos extrativos na indústria**

Em alguns casos, os extrativos são classificados pelo tipo de solvente utilizado para extraí-los. Centenas de extrativos têm sido identificados e em alguns casos sua presença e função na árvore é bem compreendido. Em outros casos, não é muito claro porque estão presentes. Extrativos, como o breu (resina de pinheiro) e outras resinas, tem sido utilizada por séculos para impermeabilizar embarcações de madeira, em tochas e como aglutinante. Eles têm também aplicações na medicina, cosméticos e como preservastes. Alguns dos extrativos presentes na madeira são precursores de outras substâncias químicas, alguns são formados em resposta a feridas, e alguns agem como parte de um mecanismo de defesa.

O teor de extrativos é um dos mais importantes indicadores de conformidade da madeira para diversos usos industriais. De acordo com Chafé (1994), durante a formação do cerne, ampla variedade de substâncias ex-



trativas, incluindo taninos, corantes, óleos, gomas, resinas e sais ácidos orgânicos, acumula-se nos lumes das células e paredes celulares, resultando, às vezes, na coloração mais escura da madeira, além de aumento da massa específica e durabilidade.

São compostos químicos da parede celular, geralmente formados a partir de graxas, ácidos graxos, álcoois graxos, fenóis, terpenos, esteróides, resinas ácidas, resinas, ceras, e alguns outros tipos de compostos orgânicos. Estes compostos existem na forma de monômeros, dímeros e polímeros. Em geral, as coníferas têm mais extrativos que as folhosas. A Maioria dos extrativos, tanto nas coníferas como nas folhosas, está localizada no cerne (heartwood) (sem considerar a casca), e alguns são responsáveis pela cor, odor e durabilidade da madeira. A diferença qualitativa dos extrativos entre as espécies é baseada na quimiotaxia (Taxonomia baseada nos constituintes químicos) (ROWELL *et al.*, 2005). Geralmente a ocorrência de extrativos é maior na casca e menor no cerne, sendo desprezível no alburno. Apesar do baixo teor de extrativos em relação aos demais constituintes químicos.

Extrativos alifáticos e hidroxílicos, podem estar em presentes no súber (casca) das árvores. Moreira *et al.* (2017) cita que a cortiça é um material lignocelulósicos rico nestas substâncias, o qual constituem a suberina. Esta por sua vez, ao ser quebrada, pode produzir uretanos, poliuretanos e aditivos em tintas de impressão.

A cera representa um outro tipo de extrativo de característica alifática. Constitui-se de álcoois graxos e são constituídos majoritariamente pela presença álcoois primários de cadeia longa, dentre ou grupos químicos (RAMOS; FONSECA FILHO, 2017). A folha de carnaúba *Copernicia prunifera* é conhecida industrialmente pela extração deste produto. Encontra-se presente na produção de ceras de polimento, de tintas, de cosméticos, produtos de marcenaria, além de ser usada no processo de fabricação de medicamentos e alimentos (JUNIOR; MARQUES, 2009).

Os lipídeos (óleos e gorduras) são constituídos por grandes moléculas alifáticas. Em sua maior parte, são compostos por ácidos graxos, ou ácidos carboxílicos (RAMALHO; SUARES, 2013). São extraídos em grande

parte de frutos ou sementes de materiais lignocelulósicos. Dentre eles, se destacam a soja, o dendê, a canola, girassol, macaúba, o babaçu, dentre outros. Tem aplicação na culinária, em tinturas, lubrificantes, cosméticos, sabonetes, em remédios e como combustível (FAVARO; MIRANDA, 2013).

Os extrativos terpenos são uma classe química de compostos, tendo como estruturas fundamentais as unidades isoprênicas AHARONI *et al.*, (2005). Espécies lenhosas com a andiroba, cajá, copaíba, cupuaçu, pinus e o pau rosa formam óleos ricos nestes componentes MAIA *et al.*, (2009). Essas substâncias possuem aplicabilidade em perfumes, em fármacos e na química de aroma na culinária (FELIPE; BICAS, 2017; RAVINDRA; KULKARNI, 2015). Com a oxidação do terpeno ele é denominado de terpenoide. Este se encontra na constituição, juntamente com os terpenos, de óleos de essências de limão, casca de laranja e de tangerina (FELIPE; BICAS, 2017).

A resina é uma substância rica em terpenos. A resinagem do pinus está envolvida na produção de cosméticos, perfumaria, pneus, tintas, goma de mascar, e outros (ANTONELLI, 2013).

Outro tipo de extrativo muito utilizado pela indústria são os extrativos polifenólicos, conhecidos como taninos. Os taninos têm sido explorados pelo homem para os mais diferentes celulares, sendo por isso considerado uma importante substância de defesa química nos vegetais (PAIVA *et al.*, 2002).

A utilização dos taninos no ramo industrial fica voltada para curtimento de couro, fabricação de azulejos e pisos, perfuração de poços de petróleo, como componente de tintas e adesivos, no tratamento de água de abastecimento e residuárias e na indústria farmacêutica por suas propriedades antitumorais e anti-carcinogênicas (CRUZ, 2004).

As análises químicas indicam que a madeira é composta de aproximadamente de 50% de carbono, 6% de hidrogênio e 44% de oxigênio. Durante o processo de secagem da madeira o oxigênio presente na parede celular é liberado o que faz com que ela seja amplamente atacada por organismos xilófagos devido a sua natureza oxidativa. Wilflor *et al.*, (2003) citam que o oxigênio presente na parede celular da madeira entra em proces-

so oxidativo com o ambiente, e que são eliminadas lignanas e flavonóides que tem alto poder oxidante e capacidade de eliminação de radicais livres. Por exemplo, os flavonóides 3,40 e 7,8tetrahidroxi-flavanona e teracacidina possuem atividades antifúngicas.

Valette *et al.* (2017), analisando diferentes extratos florestais definem que os extrativos presentes possuem capacidade preservativa da madeira os mesmos autores afirmam que o potencial antifúngicos estão presentes nas espécies: *Acacia auriculiformis*, *Dalbergia congestiflora*, *Picea albes* majoritariamente classes de extrativos: flavonoides e terpenos, os mesmos autores explicam que os extratos preservantes produzem ações repelentes de organismos xilófagos, devido à natureza adstringentes dos extrativos presentes na madeira.

Trabalho desenvolvido por Brocco *et al.* (2015), avaliando o potencial de extrativos da madeira de Teca *Tectona grandis* com 10 anos de idade se mostraram altamente significativos para uso como preservantes de madeira que são atacadas por podridão branca.

Borges *et al.* (2019) relata que extrativos obtidos através da madeira, de *Tabebuia heptaphylla*, respondeu positivamente como inseticida das larvas do mosquito de *A. aegypti*. O mesmo estudo mostrou que o repelente criado das bases de extratos madeireiros respondeu positivamente na repelência da oviposição de fêmeas. Os componentes majoritários foram de (53,3%) de 2,6-di-tert-but-naphtalene. Foi constada a presença de lepachol, 2-hidroxi-3 (3-metil-2-butenil), sendo esses responsáveis pelo potencial repelente da madeira segundo os autores.

Os estudos sobre a qualidade do carvão produzido estão mais voltados para a relação de holocelulose e na lignina havendo poucos relatos sobre a relação da qualidade do carvão vegetal com a madeira (MÉSZÉROS *et al.*, 2007).

A constituição química é uma característica da madeira que determina as características dos produtos gerados a partir da mesma. Maiores teores de extrativos aumentam o rendimento gravimétrico do carvão vegetal (PEREIRA *et al.*, 2012).

Zanuncio *et al.*, (2014) analisando a influência do teor de extrativos nas propriedades energéticas da madeira e do carvão vegetal verificou correlações positivas com rendimento gravimétrico do carvão vegetal, densidade relativa do carvão, análise química imediata e poder calorífico para as espécies de *Corymbia citriodora*, *Eucalyptus paniculata*, *Eucalyptus urophylla*, *Eucalyptus urophylla x Eucalyptus camaldulensis*.

### 3 Considerações finais

Os extrativos da madeira possuem uma ampla gama de produtos para diferentes finalidades que podem ser empregadas para a geração de produtos para o uso comum.

É necessário que se desenvolvam trabalhos para melhor compreender a natureza dos extrativos e como aproveitá-los a fim de empregá-los de melhor forma e aproveitar nos diversos segmentos industriais.

### REFERÊNCIAS

AHARONI, A.; JONGSMA, M. A.; BOUWMEESTER, H. J. Volatile science Metabolicengineering of terpenoids in plants. **Trends in Plant Science**. v.10, n.12, p. 594-602, 2005.

ANTONELLI, Priscilla de Oliveira. **Estaquia de matrizes adultas de Pinus elliotii var. elliotii e Pinus elliotii x Pinus caribaea**. 2013. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2013.

BERGANDER, A.; SALMÉN.L. Cellwallpropertiesandtheireffectsonthemechanicalproperties of fibers. **Journal Material Science**, Dordrecht, n.37, p.151-156, 2002.

BORGES, J.C.; HADDI, K.; OLIVEIRA, E.E.; ANDRADE, B.S.; NASCIMENTO, V.L.; MELLO, T.S.; DIDONET, J.; CARVALHO, J.C.T.; CANGUSSU, A.S.; SOARES, I.M.; ASCENCIO, D.A.; RAPOSO, N.R.B.; AGUIAR, R.; W.S.A. Mosquitocidal and repelente potencial of formulations containing Wood residue extracts of a

Neotropical plant, *Tabebuia heptaphylla*. **Industrial Crops and Products**, v. 129, p. 424-433, 2009.

BRITO, D. R. S.; CASTRO E SOUSA, W.; RAABE, J.; CORDEIRO, S. A. Avaliação mercadológica da borracha natural no Brasil. **Revista Agrogeoambiental**. v. 3, n. 3, p. 67-72, 2011.

BROCCO, V. F.; PAES, J. B.; COSTA, L. G. da; BRAZOLIN, S.; ARANTES, M. D. C. Potential of teak heartwood extracts as a natural wood preservative. **Journal of Cleaner Production**, 2017.

CHAFE, S. C. Relationships between shrinkage and specific gravity in the wood of *Eucalyptus*. **Australian Forestry**, Melbourne. v. 57, p. 59-61, 1994.

COUTO, M, A. **Influência das propriedades anatômicas, químicas e físicas da madeira de Eucalyptus Corymbiana qualidade do carvão para uso siderúrgico**. 2014. 174 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia da Madeira) - Universidade Federal de Lavras – UFLA. Lavras – MG. 2014.

CRUZ, J.G.H. **Alternativas para a aplicação de coagulante vegetal à base de tanino no tratamento do efluente de uma lavanderia industrial**. 2004. 76 f. Dissertação (Mestrado profissionalizante em Engenharia, com ênfase em Engenharia Ambiental e Tecnologias Limpas) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS. Porto Alegre-RS, 2004.

FAVARO, S. P.; MIRANDA, C. H. B. **Aproveitamento de Espécies Nativas e seus Coprodutos no Contexto de Biorrefinaria**. Documentos 14. Embrapa Agroenergia: Brasília, p. 37, 2013.

FELIPE, L. O.; BICAS, J. L. Terpenos, aromas e a química dos compostos naturais. **Química Nova na Escola**, v. 39, n. 2, p. 120-130, 2017.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood Chemistry**. Ultrastructure. Reactions. Walter de Gruyter. Berlin, 1989.

JÚNIOR, J. A. M.; MARQUES, L. G. A. Cera de carnaúba. **Cadernos de prospecção**, v. 2, n. 1, p. 36-38, 2009.

LONGUI, E. L. **Pau-brasil e outras espécies nativas empregadas na confecção de arcos para instrumentos de corda: Um estudo comparativo**. 2005.

75 p. Dissertação (Mestrado em Biodiversidade vegetal e meio ambiente) - Instituto de Botânica da secretaria de Estado do Meio Ambiente, São Paulo, 2005.

LOURENÇO, A. *et al.* The influence of heartwood on the pulping properties of Aca-ciamelanoxylon wood. **Journal of Wood Science**, v. 54, n. 6, p. 464-469, 2008.

MATSUNAGA, M.; SUGIYAMA, M.; MINATO, K.; NORIMOTO, M. Physical and Mechanical properties required for violin bow materials. **Holzfor-schung**, Berlin, n. 50, p. 511-517, 1996.

MÉSZÁROS, E.; JAKAL, E.; VARHEGYI, G. TG/MS, PY-CC/MS and THH- GC/MS study of the composition and thermal behavior of extractive components of Robinia pseudocacia. **Journal of analytical and applied Pyrolyses**, v. 79, n.1, p. 61-70, 2007.

MINATA, K.; SAKAI, K.; MATSUNAGA, M.; NAKATSUBO, F. The vibrational properties of wood impregnated with extractives of some species of Leguminosae. **Mokuzai Gakkaishi**, Tóquio, n. 43, p. 1035-1037, 1997.

MOREIRA, A. C.; RIOS, P. D. A.; VIEIRA, H. C.; MORI, F. M. Análise química da cortiça das árvores de Kielmeyeracoriacea Mart. **Ciência da Madeira (Brazilian Journal of Wood Science)**, v. 8, n. 1, p. 1-9, 2017.

MOREIRA, E.L.; FAZION, H., RIBEIRO, E. S. Variação dos teores de extrativos de três espécies florestais. **Biodiversidade**, v. 15, n. 2, p. 163-172, 2016.

OBATAYA, E.; NORIMOTO, M.; GRILLI, J. The effects of adsorbed water on dynamic mechanical properties of wood. **Polymer journal**, Tokio, v.14, n. 3, p. 3059-3064, 1998.

PAIVA, S. R.; HERINGER, A. P.; FIGUEIREDO, M. R.; KAPLAN, M. A. C. Taninos condensados de espécies de Plumbaginaceae. **Revista Floresta e Ambiente**, v.9, n.1, p.153-157, 2002.

PANSHIN, A.J.; DE ZEEUW, C. **Textbook of wood Technology**: structure, identification, properties and uses of the commercial woods of the United States and Canada. 3. ed. Nova York: McGraw-Hill, v. 643, 1964.

PEREIRA, B.L.C.; OLIVEIRA, A.C.; CARVALHO, A.M.M.L.; CARNEIRO,

A.C.O.C.; SANTOS, L.C.; VITAL, B.; R. Quality of wood nacharcoalfromEucalyptusclones for Ironmaster Use. **International Journal of Forestry Research**, v.1, n. 2, p.1-9, 2012.

PERTIWI, Y.A.B.; AISO, H.; ISHIGURI, F.; MARSOEM, S.N.; YOKOTA. Radial variation of woodproperties in Neolamarckiacadambatreesfromna East Java Community forest. **Southern Forests: a jornal of Forest Science**, v.80. n. 4, 2018.

PIMENTA, A.S.; MOSTEIRO, T.V da Costa; FASCIOTTI, M.; BRAGA, R.H.; SOUZA, E.C.; LIMA, K.M.G. Fast pyrolysis of trunkwoodandstumpwoodfrom a Brazilianeucalytus clones. **Industrial cropsandproducts**, v.125. p. 630–638, 2018.

RAMALHO, H. F.; SUAREZ, P. A. Z. A Química dos Óleos e Gorduras e seus Processos de Extração e Refino. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 1, p. 2-15, 2013.

RAMOS, G. Q.; DA FONSECA FILHO, H. D. Composição química das ceras de plantas. **Scientia Amazonia**, v. 6, n. 2, p. 17-21, 2017.

RAVINDRA, N.S.; KULKARNI, R.N. Essential oil yield andquality in rose-scented geranium: Variation among clones andplant parts. **ScientiaHorticulturae**, v. 184, p. 31–35, 2015.

ROWELL, W. C. (Ed.). **Handbook of woodchemistryandwoodcomposites**. Boca Raton: CRC, 2005. 487 p.

SAKAI, K.; MATSUNAGA, M.; MINATO, K.; NAKATSUBO, F. Effects of impregnation of simplephenolicand natural polycycliccompoundsonphysicalproperties of wood. **Journal of wood Science**, Amsterdan, v. 45, n. 3, p. 227-232, 1999.

SANTOS, I.D. **Influência dos teores de lignina, holocelulose e extrativos da madeira e nos rendimentos e densidade do carvão vegetal de cinco espécies lenhosas do cerrado**. 2008. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) - Universidade de Brasília, Brasília, 2008.

VALETTE, N.; PERROT, T.; SORMANI, R.; GELHAYE, E.; MOREL-ROUHIER, M. Antifungalactivities of woodextractives. **FungalBiology Reviews**, v. 31, n. 3, p. 113–123, 2017.

WILLFOR, S.M.; AHOTUPA, M.O.; HEMMING, J.E.; REUNANEN, M.H.T.; € EKLUND, P.C.; SJOHOLM, R.E.; ECKERMAN, C.S.E.; POHJAMO, S.P.; HOLMBOM, B.R. Antioxidant activity of knotwood extractive and phenolic compounds of selected tree species. **J. Agric. Food Chem**, v. 51, p. 7600–7606, 2003.

ZANUNCIO, A.J.V.; CARVALHO, A.G.A.; TRUGILHO, P.F.; MONTEIRO, T.C. Extratives and energetic properties of wood and charcoal. **Revista Árvore**, v. 38, n. 2, 2014.

ZOBEL, B. J.; BUIJTENEN J.V. **Wood variation its causes and control**. Berlin: Springer, 1989. p. 363.





# A INFLUÊNCIA DOS MACROCOMPONENTES LIGNOCELULÓSICOS NA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS POR MEIO DA PIRÓLISE

**Ms. Diego Aleixo da Silva**

Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, *campus* de Sorocaba. Programa de Pós-Graduação em Planejamento e Uso dos Recursos Renováveis (PPGPUR)

**Eng. Erick Phelipe Amorim**

Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, *campus* de Sorocaba. Programa de Pós-Graduação em Planejamento e Uso dos Recursos Renováveis (PPGPUR).



## RESUMO

A biomassa tem recebido grande destaque no cenário mundial principalmente no que diz respeito ao seu potencial bioenergético, seu caráter alternativo e substitutivo ao uso dos combustíveis fósseis. Objetivou-se nesse trabalho realizar uma revisão acerca da influência dos macrocomponentes lignocelulósicos na produção de biocombustíveis (sólido, líquido e gasoso) por meio da pirólise. Foi realizada uma revisão de literatura acerca do tema, utilizando artigos científicos de diversos periódicos especializados em energia de biomassa. A revisão apontou que as estruturas das biomassas lignocelulósicas diferem estruturalmente, sejam em estado sólido, líquido e gasoso. Foi possível observar que os artigos mostraram que a temperatura de carbonização influencia no rendimento químico dos biocombustíveis, a temperatura ideal de carbonização situa-se na faixa de 450°C. Diante do exposto conclui-se que os constituintes químicos da biomassa são variáveis que devem ser levadas em conta na produção dos diferentes tipos biocombustíveis pirolíticos.

**Palavras-chave:** Polioses. Celulose. Lignina. Bioenergia.

## 1 Introdução

A revolução industrial desencadeou uma dependência energética mundial por combustíveis fósseis (petróleo, carvão mineral e gás natural). A suplementação e a diversificação por fontes renováveis na matriz energética mundial são uma alternativa. Pois como os combustíveis fósseis não são renováveis e necessitam de tempos demasiadamente longos de produção (milhões de anos). E ainda, quando utilizados geram reflexos ambientais negativos, como o efeito estufa (EUROPEAN COMMISSION, 2016; MACKAY, 2009). Assim os recursos renováveis, incluindo a biomassa, oferecem uma alternativa de planejamento em longo prazo para complementar a matriz energética (GOLDEMBERG, 2017; TIETENBERG; LEWIS, 2009).

A biomassa tem recebido grande destaque no cenário mundial. Principalmente no que diz respeito ao seu potencial bioenergético, seu caráter alternativo e substitutivo ao uso dos combustíveis fósseis (GOLDEMBERG, 2017; WEC, 2016). Esta é definida como todo material orgânico não-fossilizado e biodegradável oriundo de plantas (biomassas lignocelulósicas), animais e microrganismos (DEMIRBAS, 2009; EPE, 2017; WEC, 2016).

A designação de biomassas lignocelulósicas reflete na presença de três macromoléculas (celulose, polioses e lignina). Estas se associam na parede celular de todos os vegetais (LIU, 2010; SANTOS *et al.*, 2012). A quantidade de celulose varia de 35 à 50% da massa seca. As polioses variam 10 a 30% nas madeiras e de 20 a 40% nas herbáceas. E por fim, a lignina varia de 10 à 40% (HASSAN *et al.*, 2018; SANTOS *et al.*, 2012).

A fotossíntese, reação química motriz lignocelulósica, desempenha um papel fundamental de sequestro e captura de dióxido de carbono nas biomassas vegetais. Tais biomassas são responsáveis por gerarem um sistema conhecido como “fonte de carbono neutro”, ao serem utilizadas como um biocombustível. Dada a natureza química heterogênea dos materiais lignocelulósicos, pode haver influência direta no seu rendimento energético. Conhecer sua composição pode aperfeiçoar seu uso como um biocombustível, dada a existência de diferentes tipos de biomassas (GOLDEMBERG, 2017; NAKASHIMA *et al.*, 2017).

A melhor eficiência energética dos materiais lignocelulósicos pode ser realizada através da pirólise (Figura 1). Onde o material é tratado termicamente. A partir dessa técnica são produzidos carvões (fração sólida) e outros subprodutos energéticos, bio-óleo (fração líquida) e gases inflamáveis (PADILHA *et al.*, 2018; SÁNCHEZ; MIGUEL; 2016; VASSILEV *et al.*, 2010). Segundo Hameed *et al.* (2019) o produto e os subprodutos do processo de pirólise são resultados das reações com seus macrocomponentes (celulose, hemicelulose e lignina).

**Figura 1** - Produtos do processo de pirólise em materiais lignocelulósicos. Carvão vegetal, bio-óleo e gases não condensáveis (da esquerda para a direita)



Fonte: Elaborado pelos autores.

Assim, o objetivo do presente capítulo foi realizar uma revisão acerca da influência dos macrocomponentes lignocelulósicos na produção de biocombustíveis (sólido, líquido e gasoso) por meio da pirólise.

## 2 Revisão bibliográfica

### 2.1 Fração sólida (Carvão vegetal)

O carvão vegetal fornece a energia térmica na operação de alto-fornos em siderúrgicas e atua como redutor na produção de metais (SHURONG *et al.*, 2017). Segundo dados da Food and Agriculture Organization (FAO, 2019), o Brasil foi o maior produtor de carvão vegetal do mundo em 2017, responsável por cerca de 10,40% da produção mundial.

Dentre os três macrocomponentes lignocelulósicos, a lignina é a que tem implicações diretamente proporcionais no rendimento gravimétrico e no teor de carbono fixo do carvão vegetal (HASHIMOTO *et al.*, 2011). A lignina é um biopolímero aromático amorfo. Possui como unidade básica a

molécula de fenilpropano. As quais são unidas por ligações do tipo éter ou carbono-carbono (CHU *et al.*, 2013). De acordo com o tipo de função da unidade monomérica de fenilpropano que a compõem, ela pode ser classificada como p-hidroxifenila (H), guaiacila (G) esiringila (S) (NGUYEN *et al.*, 2014).

A lignina em madeiras de espécies folhosas possui mais monômeros S e G, já em espécies de coníferas são predominantes os monômeros G. E nas herbáceas existem três monômeros (H/G/S) de forma mais equilibrada (FENGEL; WEGENER, 1989; NARON *et al.*, 2019).

As unidades fenilpropanóides são parâmetros chaves para a produção de carvão vegetal. Pois considerando a taxa de degradação dos componentes da madeira e o rendimento da carbonização a lignina afetará a qualidade e rendimento do carvão vegetal (GOUVÊA *et al.*, 2015).

A razão S/G da lignina possui variabilidade dentro da árvore, entre árvores e entre espécies. Quanto maior a proporção de lignina total e menor a relação S/G, maior será a conversão em carvão vegetal em função da maior resistência à degradação térmica, promovida pela presença de estruturas mais condensadas (GOUVÊA *et al.*, 2015; SANTOS, 2016).

O posicionamento do grupo funcional no anel aromático é responsável por alterar a relação S/G. Na madeira de eucalipto essa razão pode variar de 0,5 a 4,0. Isso resulta em uma biomassa mais ou menos reativa durante a pirólise (GUTIÉRRES, 2006). A relação S/G pode ser estabelecida como um parâmetro de qualidade tecnológica da madeira uma vez que elas abrangem vários fatores, dentre eles características na maior qualidade para a produção de carvão, em termos de reatividade e rendimento em carbono fixo (BARBOSA *et al.*, 2008; SANTOS *et al.*, 2016).

As polioses de cavacos de madeira sofrem degradações entre 200 e 380°C durante a pirólise. Já a celulose sofre degradação de 250 a 380 (GAŠPAROVIČ *et al.*, 2009). Entretanto, para Lédé (2010) a ruptura da ligação glicosídica na celulose na carbonização só ocorre acima de 300°C. Subsequentemente resulta na produção de levoglucosana, levoglucosenona e outras substâncias. Ainda de acordo com a mesma autora, essas reações

são procedidas e acompanhadas por desidratação, seguidas de outras reações de eliminação com formação de inúmeros compostos voláteis.

Sugere-se que as frações de temperaturas descritas podem corresponder a liberação de materiais voláteis. Pois de acordo com Garcia *et al.* (2012), na faixa de 200 a 500 ° C é quando ocorre toda a desvolatilização da biomassa lignocelulósica.

Assim, o resultado principal deste processo é um material sólido intermediário entre a biomassa e o carvão. O qual apresenta altos rendimentos energéticos além de voláteis condensados que podem servir de matéria prima para diversos produtos químicos (TUMULURU *et al.*, 2011; GARCIA *et al.*, 2012). Pois os principais componentes da biomassa (celulose, polioeses e lignina) podem ser seletivamente desvolatilizados em produtos químicos de maior valor agregado (WILD *et al.*, 2009).

Em termos energéticos o poder calorífico superior do carvão passa a ser superior da biomassa in natura. Saindo de valores de 17 a 20 MJ.kg<sup>-1</sup> (in natura) para valores como 30 MJ.kg<sup>-1</sup> (carvão) (GARCIA *et al.*, 2012). Segundo Yaman (2004) o poder calorífico de carvões lignocelulósicos via pirólise, são comparadas aos de carvões minerais e ao coque de petróleo.

## 2.2 Fração líquida (Bio-óleo)

O bio-óleo, também chamado liquido pirolenhoso, bio-óleo, também chamado liquido de pirolise bio-óleo bruto (BCO, do inglês *bio-crude oil*), sendo formado de hidrocarbonetos altamente oxigenados e água pelo processo de condensação dos gases durante a pirólise (CZERNIK *et al.*, 2004).

Sua composição elementar se aproxima da biomassa, sendo formada pela rápida e simultânea despolarização e fragmentação da celulose, polioeses e lignina. É sugerido que o bio-óleo possa ser uma matéria-prima para a produção de biocombustíveis de transportes de alta qualidade (KUMAR *et al.*, 2019).

Durante estes processos de despolimerização e fragmentação um grande número de compostos e formados entre fenóis, cetonas, ácidos car-

boxílicos, hidrocarbonetos, açúcares, entre outros. Devido a esta composição tão rica o bio-óleo apresenta grande potencial para diversas aplicações, mas também apresenta grande desafio devido às propriedades físico-químicas peculiares (BRIDGWATER *et al.*, 2012; KUMAR *et al.*, 2019).

O 4-metil-2-metoxi-fenol é o principal componente químico do bio-óleo considerando diferentes temperaturas de pirólise: lenta, intermediária e rápida (TORRI, 2013). De acordo com Wild (2014) a presença destes compostos derivados do guaiaicol e siringol no bio-óleo demonstra a contribuição da lignina para composição química deste produto. Entretanto, para a produção de bio-óleo é recomendável uma baixa concentração de lignina (SEYE *et al.*, 2003; SOARES *et al.*, 2014). Chen *et al.*, (2018) relatou um aumento da produção de bio-óleo com o aumento da temperatura. Sendo que as polioses e celulosas foram as que mais contribuíram no rendimento final do produto.

A temperatura para produção de bio-óleo exerce função primordial nos constituintes que serão formados através da degradação dos materiais lignocelulósicos. Torri (2013) identificou que os principais grupos químicos foram: os aldeídos, as cetonas, os fenóis e os furanos. Sendo estes últimos em menor porcentagem devido a alta temperatura que degrada rapidamente a parede celular e diminui sua participação na constituição química do bio-óleo. Santos *et al.* (2016) relatam que a temperatura ideal para aumentar a composição dos elementos químicos situa na faixa de 450°C.

Faccini (2012) analisando a constituição química do bio-óleo de eucalipto produzido por pirólise em leito fixo identificou compostos majoritários: fenóis, ésteres e cetonas. Bem como o 2,6- dimetoxi-fenol como composto majoritário, tendo a lignina precursora de uma gama de produtos a altas taxas de degradação. De acordo com Yaman (2004), o poder calorífico do bio-óleo (líquido do processo de pirólise) são comparadas aos combustíveis oxigenados como o metanol (22,7 MJ.kg<sup>-1</sup>) e o etanol (29,7 MJ.kg<sup>-1</sup>) (NIST, 2019). Porém, o poder calorífico superior encontrado por Lin *et al.*, (2019) foi de 15,07 MJ.kg<sup>-1</sup> e de 19.5 MJ.kg<sup>-1</sup> para Lee *et al.*, (2019).



### 2.3 Gás pirolítico

No que diz respeito ao produto gasoso da pirólise este é constituído por hidrocarbonetos de cadeias carbônicas pequenas, dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ), Metano ( $\text{CH}_4$ ), Hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) e hidrocarbonetos leves. Estes podem ser utilizados para gerar o chamado gás de síntese, essencialmente uma mistura de  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}_2$ . Porém normalmente o mesmo sofre combustão e volta ao processo de pirólise como fonte de calor ou é empregado para a secagem da biomassa (TORRI, 2013).

De acordo com Yang *et al.* (2007) estudando isoladamente os três macrocomponentes lignocelulósicos por meio da pirólise, foram produzidos gases combustíveis ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  e  $\text{C}_2\text{H}_6$ ) e não combustíveis ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ). Pela degradação das poliose foram produzidos 41,58% de gases combustíveis e 58,42% de gases não combustíveis. Foi observado no referido estudo que a degradação da celulose forneceu maiores porcentagens de gases não combustíveis (68,54%) em relação aos gases combustíveis (31,46%). No entanto, o rendimento de gases combustíveis da lignina foi maior (60,83%) em relação aos gases não combustíveis (39,17%). Sugere-se que como a lignina tenha maior resistência da degradação térmica, devido a presença de estruturas químicas mais condensadas energeticamente (GAŠPAROVIČ, 2010). Isso pode ter resultado na maior quantidade de gases combustíveis.

Geralmente o conjunto lignina/celulose corresponde a 40 a 50% da fração orgânica dos resíduos que são responsáveis por 90% aproximadamente, do potencial de geração do metano (ALCANTARA, 2007). Portanto os teores desses compostos presentes na constituição são importantes parâmetros a ser monitorado quando se deseja a formação do gás pirolítico.

A molécula de lignina, em alguns casos, se reduz, embora se trate de uma molécula de difícil degradação. A diminuição no teor de lignina pode indicar que ocorreu consumo de celulose para tal material. Essa molécula ao ser hidrolisada resulta em polímeros menores. No processo de degradação os carboidratos se recombina originando outros compostos que agregam na produtividade e qualidade do gás pirolítico. O gás pirolítico é

caracterizado como uma mistura gasosa composta por 65 a 70% de metano, 25 a 30% de dióxido de carbono e, em pequena quantidade de elementos secundários (JAYASINGHE; HOWBOLDT, 2012).

O poder calorífico dos gases, produtos da pirólise, é comparável aos de gás natural de combustíveis fósseis (YAMAN, 2004). Ou seja, possui valores acima de  $50 \text{ MJ.kg}^{-1}$  (NIST, 2019).

### 3 Considerações finais

Considerando biorrefinarias de biocombustíveis pirolíticos as seguintes conclusões podem ser tomadas, a respeito do melhor material lignocelulósico a ser escolhido:

- Para a produção de carvões vegetais o teor de lignina e as altas quantidades de unidades guaiacil influenciam positivamente na produção. Já a quantidade de holocelulose (Celulose e polioses) devem ser as menores possíveis.
- Para a produção de bio-óleo é recomendável uma menor quantidade de lignina e uma maior quantidade de polioses e celuloses.
- Para a produção de gás os três macroelementos se mostraram importantes. Sendo a relação lignina/celulose importantes para a produção de metano.

### REFERÊNCIAS

ALCANTARA, P. A. **Avaliação da influência da composição de resíduos sólidos urbanos no comportamento de aterros simulados**. 2007. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Pernambuco. Recife, 2007. p. 366.

BARBOSA, L. C. A.; MALTHA, C. R. A.; SILVA, V. L.; COLODETTE, J. L. Determinação da relação siringila/guaiacila da lignina em madeiras de eucalipto por pirólise acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massas (PI CG/EM). **Química Nova**, v. 31, n. 8, p. 2035-2041, 2008.

BRIDGWATER, A.V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Bioenergy**, v. 38, p. 68-94. 2012.

CHEN, D.; GAO, A.; CEN, K.; ZHANG, J.; CAO, X.; MA, Z. Investigation of biomass torrefaction based on three major components: Hemicellulose, cellulose, and lignin. **Energy Conversion and Management**, v. 169, p. 228-237, 2018.

CHU, S.; SUBRAHMANYAM, A.V.; HUBER, G.W. The pyrolysis chemistry of a  $\beta$ -O-4 type oligomeric lignin model compound. **Green Chem**, v.15, n. 1, p. 125-136, 2013.

CZERNIK, S; BRIDGWATER, A. V. Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil. **Energy and Fuels**, v. 18, n. 2, p. 590-598, 2004.

DEMIRBAS, A. Fuels from Biomass. In: Biohydrogen Green Energy and Technology. **Springer**, London, v. 1, n. 1, p. 43-44, 2009.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA - EPE. **Balanco Energético Nacional 2017**: ano base 2016. EPE Brasil, Brasil. Rio de Janeiro: EPE, 269 p., 2017.

EUROPEAN COMMISSION (EC). **Communication from the commission to the european parliament and the council**. Brussels, 2016. Disponível em: <https://ec.europa.eu/transparency/regdoc/rep/1/2016/EN/1-2016-110-EN-F1-1.PDF> Acesso em: 25 maio 2019.

FACCINI, C.S. **Obtenção de bio-óleos por pirólise de resíduos das indústrias de celulose e sua caracterização por cromatografia gasosa**. 2012. 142p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre - RS. 2012.

FAO. Food and Agriculture Organization of the United Nations. **Forestry Production and Trade**: wood charcoal. Disponível em: <http://www.fao.org/faostat/en/#-data/FO>. Acesso em: 20 maio 2019.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood Chemistry, Ultrastructure and Reactions**. 1. ed. Berlin, 1989.

GARCÍA, R.; PIZARRO, C.; LAVÍN, A. G.; BUENO, J. L. Characterization of Spanish biomass wastes for energy use. **Bioresource Technology**, v. 103, n. 1, p. 249 - 258, 2012.

GAŠPAROVIČ, L.; KOREŇOVÁ, Z.; JELEMENSKÝ, L. Kinetic study of wood chips decomposition by TGA. **Chemical Papers**. v. 64, n. 2, p. 74-181, 2010.

GOLDEMBERG, J. Atualidade e Perspectivas no Uso de Biomassa para Geração de Energia. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 1, p. 15-28, 2017.

GOUVEA, A.F.G.; TRUGILHO, P.F.; ASSIS, C.O.; ASSIS, M.R.; COLODETT, J.L.; GOMES, C.M. Avaliação do efeito da relação siringila/guaiacila da lignina de eucalipto para produção de carvão vegetal. **Ciência da Madeira**, v. 6, n. 2, p. 71-78, 2015.

GUTIÉRREZ, A.; RODRÍGUEZ, I. M.; DEL RÍO, J. C. Chemical characterization of lignin fractions in industrial hemp bast fibers used for manufacturing high-quality paper pulps. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, n. 12, p. 2138-2144, 2006.

HAMEED, S.; SHARMA, A.; PAREEK, V.; WU, H.; YU, Y. A review on biomass pyrolysis models: Kinetic, network and mechanistic models. **Biomass and Bioenergy**, v. 123, p. 104-122, 2019.

HASHIMOTO, K.; HASEGAWA, I.; HAYASHI, J.; MAE, K. Correlations of kinetic parameters in biomass pyrolysis with solid residue yield and lignin content. **Fuel**, v. 90, n. 1, p. 104-112, 2011.

HASSAN, S. S.; WILLIAMS, G. A.; JAISWAL, A. K. Emerging technologies for the pretreatment of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 262, p. 310-318, 2018.

JAYASINGHE, P.; HAWBOLDT, K. A review of bio-oils from waste biomass: Focus on fish processing waste. **Sustain Energy, Reviews**, v. 16, p. 798-821, 2012.

KUMAR, R.; STREZOV, V.; LOVELL, E.; KAN, T.; WELDEKIDAN, H.; HE, J.; JAHAN, S.; DASTJERDI, B.; SCOTT, J. Enhanced bio-oil deoxygenation activity by Cu/zeolite and Ni/zeolite catalysts in combined in-situ and ex-situ biomass pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 140, p. 148-160, 2019.

LÉDÉ, J. Biomass pyrolysis: comments on some sources of confusions in the definitions of temperatures and heating rates. **Energies**, v.3, n. 1, p. 886-898, 2010.

LEE, J.; LEE, I.; PARK, J.; LEE, K. Efficient upgrading of pyrolysis bio-oil over Ni-based catalysts in supercritical ethanol. **Fuel**, v. 241, n. 1, p. 207-2017, 2019.

LIN, B.; CHEN, W.; HSIEH, T.; ONG, H. C.; SHOW, P. L.; NAQVI, S. R. Oxidative reaction interaction and synergistic index of emulsified pyrolysis bio-oil/diesel fuels. **Renewable Energy**, v.136, n. 1, p. 223-234, 2019.

- LIU, S. Woody biomass: Niche position as a source of sustainable renewable chemicals and energy and kinetics of hot-water extraction/hydrolysis. **Biotechnology Advances**, v. 28, n. 5, p. 563-582, 2010.
- MACKAY, D. J. C. **Sustainable energy - Without hot air**. UIT: Cambridge, UK, 2009. 308 p.
- NAKASHIMA, G. T.; ADHMANN, I. C. S.; HANSTED, A. L. S.; BELINI, G. B.; WALDMAN, W. R.; YAMAJI, F. M. Materiais Lignocelulósicos: Caracterização e Produção de Briquetes. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 1, p. 150-162, 2017.
- NARON, D. R.; COLLARD, F. X.; TYHODA, L.; GÖRGENS, J. F. Influence of impregnated catalyst on the phenols production from pyrolysis of hardwood, softwood, and herbaceous lignins. **Industrial Crops and Products**, v. 131, p. 348-356, 2019.
- NGUYEN, T. D. H.; MASCHIETTI, M.; ÂMAND, L.E.; VAMLING, L.; OLAUS-SON, L.; ANDERSSON, S.I.; THELIANDER, H. The effect of temperature on the catalytic conversion of kraft lignin using near-critical water. **Bioresour Technol**, v. 170, p. 196-203, 2014.
- NIST. NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY. Livro de Química na Web, SRD 69. In: Pesquisa de espécies por nome químico. Disponível em: <https://webbook.nist.gov/chemistry/>. Acesso em: 20 maio 2019.
- PADILHA, E. R. D.; BELINI, G. B.; NAKASHIMA, G. T.; WALDMAN, W. R.; YAMAJI, F. M. Potencial energético da casca de coco (*Cocos nucifera* L.) para uso na produção de carvão vegetal por pirólise. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 2, 12 p., 2018.
- SÁNCHEZ, F.; MIGUEL, G. S. Improved fuel properties of whole table olivestones via pyrolytic processing. **Biomass and Bioenergy**, v. 92, p. 1-11, 2016.
- SANTOS, F. A.; QUEIRÓZ, J. H.; COLODETTE, J. L.; FERNANDES, S. A.; GUIMARÃES, V. M.; Rezende, S. T. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 1004-1010, 2012.
- SANTOS, R. C.; CARNEIRO, A. C. O.; VITAL, B. R.; CASTRO, R. V. O.; VIDAURRE, G. B.; TRUGILHO, P. F.; CASTRO, A. F. N. M. Influência das propriedades químicas e da relação siringil/guaiacil. **Ciência Florestal**, v. 26, n. 2, p. 657-669, 2016.
- SHURONG, W.; GONGXIN, D.; HAIPING, Y.; ZHONGYANG, L. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 62, n. 1, p. 33-86, 2017.

SEYE, O.; CORTEZ, L. A. B.; GOMES, E. O. Estudo cinético da biomassa a partir de resultados termogravimétricos. In: III ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL, 2000, Campinas (SP, Brazil) [online]. **Proceedings** [...] 2003.

SOARES, V. C.; BIANCHI, L. M.; TRUGILHO, P. F.; PEREIRA, A. J.; HÖFLER, J. Correlações entre as propriedades da madeira e do carvão vegetal de híbridos de eucalipto. **Revista Árvore**, v. 38, n. 3, p. 543-549, 2014.

TIETENBERG, T. H.; LEWIS, L. **Environmental; Natural Resource Economics**. 8 ed. Boston: Pearson, 2009. 640 p.

TORRI, I.D.V. **Caracterização de bio-óleos por pirolise da serragem de *Eucalyptus* sp. (Hardwood) e *Picea abis* (softwood) utilizando as técnicas de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas**. 2013. 139 p. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. UFRGS – RS, 2013.

TUMULURU, J.S.; SOKHANSANJ, S.; HESS, R.J.; WRIGHT, C.T.; BOARDMAN, R.D. A review on biomass torrefaction process and product properties for energy applications. **Industrial Biotechnology**, v. 7, n. 5, p. 384-401, 2011.

VASSILEV, V. S.; BAXTER, D.; ANDERSEN, L. K.; VASSILEVA, C. G. An overview of the chemical composition of biomass. **Fuel**, v. 89, n. 5, p. 913-933, 2010.

WEC. WORLD ENERGY COUNCIL. Bioenergy. In: **World energy resources 2016**. 24 ed. London, 2016. 62 p. Disponível em: <https://www.worldenergy.org/>. Acesso em: 23 fev. 2018.

WILD, P.J.; DEN UIL, H.; REITH, J.H.; KIEL, J.H.A.; HEERES, H.J. Biomass valorisation by staged degasification: A new pyrolysis-based thermochemical conversion. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 85, p. 124–133, 2009.

YAMAN, S. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. **Energy conversion e management**, v. 45. p. 651-671, 2004.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12–13, p. 1781-1788, 2007.

## CONCLUSÕES FINAIS

O livro aqui apresentado mostrou de forma sucinta as principais aplicações de cada constituinte dos materiais lignocelulósicos, como: celulose, lignina, hemiceluloses e outros derivados, bem como os métodos atuais de obtenção de cada componente. A desconstrução dos tecidos vegetais associada com o aproveitamento e obtenção de novos materiais potencialmente comercializáveis foi demonstrado focando-se nos últimos anos de publicações, podendo, assim, os leitores se atualizarem em relação as inúmeras possibilidades de preparo e aplicação de derivados lignocelulósicos.





## SOBRE OS AUTORES



### **DR. ANDRÉ MARTINS SENNA**

Doutor em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Ouro Preto-UFOP (2015), Mestre em Ciências dos Materiais pela Universidade Federal de São Carlos-UFSCAR (2011), Bacharel em química pelo Instituto Manchester Paulista de Ensino Superior-IMAPES (2008), licenciado em química pela Universidade Metropolitana de Santos (2010) e técnico químico formado pelo Centro Paula Souza (ETEC Sales Gomes -Tatuí-SP). Atualmente é professor no curso de Engenharia Química da Universidade de Sorocaba (UNISO), professor de química no Centro Paula Souza, parceiro e membro do grupo de pesquisas em materiais lignocelulósicos (GPML) da UFSCar-Sorocaba, onde realiza pesquisas sobre modificação química de polímeros derivados de fontes renováveis, e também, síntese de hidrogéis com aplicações em liberação controlada de fertilizantes, fracionamento de polímeros e absorção de metais pesados em meio aquoso.



### **MS. AMANDA SOUSA MARTINEZ DE FREITAS**

Mestre em Ciência dos Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal de São Carlos, *campus* Sorocaba (2019) e graduada em Licenciatura Plena em Química

ca pela Universidade Federal de São Carlos, Campus Sorocaba (2016). Atualmente é doutoranda em Engenharia e Ciência de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal de São Paulo, *campus* São José dos Campos. Faz parte do Laboratório de Tecnologia em Polímeros e Biopolímeros. Com experiência nas áreas de polímeros, fotodegradação, plasma, biopolímeros, ensino de química e em laboratórios de ensino e de tratamento de água.



#### **MS. CRISTIANE CARLA MACIEL**

Mestre pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), *campus* Sorocaba (2019) na área de Ciência e Tecnologia dos Materiais e graduada Engenheira Química pela Universidade de Sorocaba (2016). Atualmente é doutoranda em Ciência e Tecnologia dos Materiais pela Universidade Estadual “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP) campus Sorocaba. Faz parte do grupo de pesquisa Nanociência e Nanotecnologia Aplicada ao Sensoriamento. Tem experiência nas áreas de Nanociência e Nanotecnologia dos materiais, atuando principalmente com os seguintes temas: polímeros biocompatíveis, filmes finos nanoestruturados, agentes de liberação de fármacos e técnicas de Langmuir-Blodgett.



#### **MS. DIEGO ALEIXO DA SILVA**

Mestre pelo Programa de Planejamento e Uso dos Recursos Renováveis (PPGPUR) pela UFSCar (2019) e graduado em Engenharia Florestal pela Universidade Federal de São Carlos (2014). Atualmente é doutorando no PPGPUR e bolsista CAPES. Sua linha de pesquisa é voltada para biomassa e bioenergia.



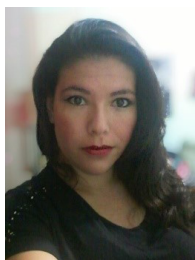
### **ENG. ERICK PHELIPE AMORIM**

Graduado em Engenharia Florestal, pela Universidade Estadual do Mato Grosso (2018). Atualmente é mestrando pelo Programa de Planejamento e Uso dos Recursos Renováveis (PPGPUR) pela UFSCar (2020). Pesquisa em áreas relacionadas ao uso da madeira, com base em suas características: anatômicas, física-mecânicas, químicas e energéticas.



### **MS. JÉSSICA DE SOUZA RODRIGUES**

Mestre em Ciência dos Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (2019) e graduada em Engenharia Química pela Universidade de Sorocaba (2016). Atualmente é doutoranda em Ciência dos Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) - *campus* Sorocaba. Integrante do Grupo de Pesquisa em Materiais Lignocelulósicos (GPML) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Atuando principalmente nos seguintes temas: Materiais lignocelulósicos (com ênfase em fracionamento de lignina), processos de polpação, produção de hidrogéis derivados de fontes renováveis e cromatografia de permeação em gel (GPC).



### **MS. JOELEN OSMARI DA SILVA**

Mestre em Ciências dos Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (2019) e graduada em Tecnologia em Polímeros, pela Faculdade de Tecnologia de Sorocaba (2016). Atualmente é doutoranda em Ciências dos Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Integrante do Grupo de Pesquisa em Materiais Lignocelulósicos (GPML). Atua nas áreas de Polímeros, abrangendo: materiais lignocelulósicos, polímeros de fontes renováveis e biomateriais, em especial, celulose e seus derivados e hidrogéis.



### **MS. KARINA PALMIZANI DO CARMO**

Mestre em Ciência dos Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (2016), graduada em Tecnologia em Polímeros pela Faculdade de Tecnologia de Sorocaba (2015) e em Gestão Ambiental Industrial pela Universidade de Sorocaba (2008). Doutoranda em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP). Faz parte do Grupo de Pesquisa em Materiais Lignocelulósicos (GPML). Atua na área de pesquisa de polímeros de fontes renováveis, no estudo de polímeros biodegradáveis, hidrogéis, compósitos com fibras naturais e caracterização de materiais.



### **ENG. LUÍSA CARVALHO PEREIRA ARAÚJO**

Graduada em Engenharia Química pela Universidade de Sorocaba - UNISO (2016). Fez estágio em laboratório de análises físico-químicas (2011) e Iniciação Científica (2015) abrangendo o seguinte tema: biomateriais. Atualmente é mestranda no Programa de Pós-Graduação em Planejamento e Uso de Recursos Renováveis - PPGPUR (2020) UFSCar, *campus* Sorocaba, concentrando-se na área de Ciências Ambientais, atuando com materiais lignocelulósicos, biomassa, bioenergia e filmes antioxidantes. É integrante dos Grupos de Pesquisa em Materiais Lignocelulósicos (GPML) e de Biomassa & Bioenergia (GPBB).



### **MS. ROBERTA RANIELLE MATOS DE FREITAS**

Mestre em Ciência dos Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais (PPGCM) pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) - *campus* Sorocaba (2016) e graduada em Engenharia Química pela Faculdade de Ciência e Tecnologia de Montes Claros (2013). Doutoranda em Engenharia de Materiais no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais (REDEMAT)

na Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP). Faz parte do Grupo de Pesquisa em Materiais Lignocelulósicos (GPML) e linha de pesquisa em Materiais Funcionais e Polímeros de Fontes Renováveis.



### **DR. VAGNER ROBERTO BOTARO**

Bacharel em Química com atribuições tecnológicas pela Universidade de São Paulo (1987), mestrado em Físico-Química pela Universidade de São Paulo (1992) e doutorado em Físico-Química pela Universidade de São Paulo (1996). O pós-doutorado foi realizado na École Française de Paeterie et dès Insdutries Graphiques ? Grenoble/Fr no grupo de materiais poliméricos naturais. Atualmente é professor associado - Campus Sorocaba e Pesquisador Produtividade do CNPq. Tem experiência na área de Química, com ênfase em Físico-Química Orgânica, atuando principalmente nos seguintes temas: Materiais compósitos, celulose, modificação de polissacarídeos, lignina, processos de polpação, produção de géis derivados de polissacarídeos, e emprego de fibras vegetais em materiais compósitos. Professor responsável pelo Grupo de Pesquisa em Materiais Lignocelulósicos (GPML).



### **MS. VITOR HUGO DE LIMA**

Mestre em Ciência dos Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (2016), graduado em Fabricação Mecânica pela Faculdade de Tecnologia de Sorocaba (2011) e Licenciatura Plena em Química pela Universidade de Sorocaba (2018). Doutorando em Planejamento e Uso de Recursos Renováveis na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Integrante do Grupo de Pesquisa em Materiais Lignocelulósicos (GPML). Possui experiência na área de Engenharia Mecânica, com ênfase em Processos de Fabricação e na área Química em polímeros de fontes renováveis, atuando principalmente nos seguintes temas: celulose, obtenção de nanocelulose, fracionamento de lignina, desenvolvimento de novos materiais a partir de fontes renováveis.

Este livro visa mostrar de maneira didática os materiais obtidos a partir da desconstrução dos tecidos vegetais, assim como, explicitar suas principais propriedades e potenciais aplicações. Focando em demonstrar que os materiais lignocelulósicos e seus derivados, podem ser modificados e aplicados em materiais de maior importância tecnológica e econômica, proporcionando também um consumo sustentável.

Você encontrará conceitos como:

Celulose  
Nanocristais de celulose  
Hidrogéis derivados de celulose  
Lignina  
Polioses  
Extrativos da madeira

