

UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS-UFGD
FACULDADE DE ENGENHARIA-FAEN
ENGENHARIA DE ALIMENTOS

MARIA FERNANDA BEZERRA DORIGON

EXTRAÇÃO DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE DA FIBRA DA
VAGEM DE AMENDOIM (*Arachis hypogaea*)

DOURADOS-MS

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP).

D697e Dorigon, Maria Fernanda Bezerra
Extração de nanocristais de celulose da fibra da vagem de amendoim
(*Arachis hypogaea*) / Maria Fernanda Bezerra Dorigon -- Dourados: UFGD,
2018.
47f. : il. ; 30 cm.

Orientador: Profª Drª Sílvia Maria Martelli
Co-orientador: Msc Marivane Turim Koschevic

TCC (Graduação em Engenharia de Alimentos)-Universidade Federal da
Grande Dourados
Inclui bibliografia

1. casca do amendoim. 2. nanocristais de celulose. 3. resíduos
agroindustriais. I. Título.

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

©Direitos reservados. Permitido a reprodução parcial desde que citada a fonte.

MARIA FERNANDA BEZERRA DORIGON

**EXTRAÇÃO DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE DA FIBRA DA
VAGEM DE AMENDOIM (*Arachis hypogaea*)**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação
apresentado para obtenção do título de bacharel
em Engenharia de Alimentos. Faculdade de
Engenharia. Universidade Federal da Grande
Dourados.

Orientadora: Prof.^a Dra. Silvia Maria Martelli

Co-orientadora: Msc. Marivane Turim Koschevic

DOURADOS-MS

2018

Dedico esse trabalho aos meus pais,
a quem tenho um amor incondicional.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus, a fortaleza que me deu forças para prosseguir durante toda a caminhada. Nossa Senhora e Jesus Cristo, a quem recorri em todos os momentos, que me inspiraram a persistir e alcançar as vitórias.

Agradeço a minha orientadora Prof^ª Dr^ª Silvia Maria Martelli pelos ensinamentos e conselhos que contribuíram para a concretização desse sonho e a todos os professores que o incentivaram e ampliaram meus horizontes. Aos parceiros de laboratório, Marivane e Maycon que me auxiliaram nas pesquisas e compartilharam seus conhecimentos.

Aos meus pais, João Carlos e Clarice. Aqueles que me deram a vida, que foram meu porto seguro e que fizeram o possível e o impossível para me ajudarem a realizar meus sonhos. Obrigada por todos os conselhos e amparo, pelas palavras de conforto e de incentivo nos momentos difíceis, pelas palavras firmes nos momentos de dúvida. Pelos princípios e valores que me foram passados por eles, que foram base concreta para me manter firme na caminhada. A minha irmã, Maria Clara, que também esteve junto em todos os instantes e que os tornou mais leve. Ao meu primo e irmão de coração, Wagner, que repassou vários ensinamentos da vida acadêmica e, aos demais familiares, muito obrigada.

Aos grupos PET, MFBIOPACK, EJIPTA, aos quais pertenci durante a caminhada acadêmica e que me deram a oportunidade de aumentar meus conhecimentos e fazer amigos, minha eterna gratidão. A Instituição UFGD, por me proporcionar uma belíssima formação profissional, juntamente com todos os docentes e técnicos que fizeram parte dela.

Aos meus amigos, que estiveram comigo durante essa trajetória, Alessandra, Amanda, Fernanda, Iara, Luan, Marcelo, Tuliana, que se tornaram família, que foram suporte e abrigo nas dificuldades, que foram companheiros nas aulas, nos almoços, nos descansos, nas confraternizações, que compartilharam suas vidas, histórias, alegrias e tristezas, lutas e glórias, meu muito obrigada.

Aos amigos e companheiros de ônibus, Maria, Patrick, Everson, Caio, Bruna, Hellen, Isabela, que tornaram as viagens diárias e cansativas em um caminho suave e divertido, com quem compartilhei meus dias, os cafés e chipas de todas as manhãs, as poltronas, o truco e a companhia, muito obrigada.

Ao grupo Dom Bosco, uma família na minha caminhada de fé, ao qual compartilhei meus sábados, que me proporcionaram momentos de alegrias, harmonia, equilíbrio, aprendizados e renovação, minha eterna gratidão.

“As pessoas que vencem nesse mundo são as que procuram as circunstâncias de que precisam e, quando não as encontram, as criam.”

Bernard Shaw

RESUMO

Diante dos problemas ambientais em relação reciclagem do plástico e o esgotamento dos recursos fósseis surgiu o interesse em materiais sustentáveis, como a utilização de fibras naturais na fabricação de compósitos para substituição de fibra de vidro e plástico. Uma fonte de fibras naturais é a vagem do amendoim, sendo este, um resíduo agroindustrial abundante. Para evitar o descarte inadequado de resíduos agroindustriais, que geram danos para o meio ambiente, uma alternativa é o aproveitamento para extração de nanocristais de celulose e aplicação em coberturas e materiais de reforço. O presente trabalho realizou a extração de nanocristais de celulose da vagem do amendoim, através dos processos de mercerização e branqueamento a fim de retirar alguns componentes presentes na fibra com a lignina e a hemicelulose. A fibra foi submetida a pré tratamentos e deslignificação por tratamentos químicos e, em seguida, análises de Difração de Raios – X e Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier. Posteriormente, a fibra foi tratada com hidrólise ácida com variação de tempos e temperaturas, realizando nove ensaios através do planejamento experimental composto central rotacional 2^2 para o processo de extração de nanocristais de celulose. Após a extração, quantificou-se o rendimento dos nanocristais de celulose. Através das análises da fibra observou-se que a remoção dos componentes foi eficaz. Houve extração de nanocristais de celulose em todos ensaios, porém, o maior rendimento foi através do ensaio 1 com 86,81% no tempo de 30°C e 30 minutos. Desta forma, a fibra possui potencial para utilização devido ao seu alto teor de celulose.

Palavras-chave: casca do amendoim, nanocristais de celulose, resíduos agroindustriais.

ABSTRACT

Faced with the environmental problems related to plastic recycling and the depletion of fossil resources, the interest in sustainable materials, such as the use of natural fibers in the manufacture of composites for the replacement of fiberglass and plastic, arose. A source of natural fibers is the peanut pod, which is an abundant agroindustrial residue. To avoid the inappropriate disposal of agroindustrial residues, which generate damages to the environment, an alternative is the use for extraction of cellulose nanocrystals and application in coverings and reinforcement materials. The present work carried out the extraction of cellulose nanocrystals from the peanut pod through the processes of mercerization and bleaching in order to remove some components present in the fiber with lignin and hemicellulose. The fiber was submitted to pre - treatments and delignification by chemical treatments and then analyzes of X - ray Diffraction and Infrared Spectroscopy with Fourier Transform. Subsequently, the fiber was treated with acid hydrolysis with variation of times and temperatures, performing nine experiments through the experimental design of the central rotational compound 22 for the extraction process of cellulose nanocrystals. After extraction, the yield of the cellulose nanocrystals was quantified. Through the fiber analysis it was observed that removal of the components was effective. There was extraction of cellulose nanocrystals in all assays, however, the highest yield was through assay 1 with 86.81% in the time of 30 ° C and 30 minutes. In this way, the fiber has potential for use due to its high cellulose content.

Keywords: Peanut hull, cellulose nanocrystals, agro-industrial wastes

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Ilustração de uma biomassa lignocelulósica	15
Figura 2 – Estrutura simplificada da cadeia linear da celulose, formada por várias unidades consecutivas de celobiose.....	16
Figura 3 – Estrutura representativa de cada grupo de hemicelulose: xiloglucano, xilano e manano.	17
Figura 4 – Esquema de uma estrutura química da lignina.	18
Figura 5 – Amendoim (<i>Arachis hypogaea L.</i>) <i>in ntura</i>	20
Figura 6 – Vagem de amendoim <i>in natura</i>	24
Figura 7 – Fluxograma dos processos realizados para extração dos nanocristais de celulose.....	25
Figura 8 – Amostras da fibra da vagem de amendoim.....	26
Figura 9 – Esquema da etapa de mercerização das fibras da vagem de amendoim <i>in natura</i>	27
Figura 10 – Fibras da vagem de amendoim após o processo de mercerização	27
Figura 11 – Fibras da vagem de amendoim após o processo de branqueamento.....	28
Figura 12 – Etapas do processo de branqueamento.....	33
Figura 13 – Espectro de FTIR para as amostras de vagem de Amendoim <i>in natura</i> e branqueada.....	34
Figura 14 – Difração de raios - X das fibras da vagem de Amendoim	35
Figura 15 – Nanocristais de celulose extraídos no pré-teste com variação de tempo e temperatura.....	37
Figura 16 – Nanocristais de celulose em solução aquosa extraídos em diferentes parâmetros do planejamento experimental.....	38
Figura 17 – Efeitos padronizados dos fatores tempo e temperatura.....	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Percentual de compostos lignocelulósicos da vagem de amendoim.....	21
Tabela 2 – Testes preliminares de extração de nanocristais de celulose com variáveis de tempo e temperatura	30
Tabela 3 – Matriz do planejamento composto central rotacional 2^2 para o processo de extração de nanocristais.....	31
Tabela 4 – Variação de luminosidade, teor de celulose e lignina da fibra da vagem de amendoim.	33
Tabela 5 – Rendimento de nanocristais de celulose dos testes preliminares.....	36
Tabela 6 – Rendimento da Matriz do planejamento composto central rotacional 2^2	38
Tabela 7 – Efeitos lineares (L) e quadráticos (Q) dos fatores tempo (min), temperatura (°C) e da interação avaliados no rendimento de nanocristais de celulose.....	39

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1 BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA	15
2.1.1 Celulose	16
2.1.2 Hemicelulose	16
2.1.3 Lignina.....	17
2.2 TRATAMENTOS QUÍMICOS DE FIBRAS VEGETAIS.....	18
2.3 AMENDOIM (<i>Arachis hypogaea</i> L.).....	19
2.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DA VAGEM DE AMENDOIM.....	21
2.4.1 Determinação do teor de lignina permanganato e celulose.....	21
2.4.2 Determinação de cor.....	21
2.4.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	22
2.4.4 Difração de Raios – X	22
3 OBJETIVOS	23
3.1 OBJETIVO GERAL.....	23
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
4 MATERIAIS E MÉTODOS	24
4.1 MATERIAIS	24
4.1.1 Vagem de amendoim <i>in natura</i>	24
4.1.2 Reagentes.....	24
4.2 MÉTODOS.....	24
4.2.1. Preparo das amostras	26
4.2.2. Processo de mercerização.....	26
4.2.3. Processo de branqueamento com peróxido de hidrogênio	27
4.2.4 Caracterização física e química da fibra de casca de amendoim.....	28
4.2.4.1. Determinação teor de lignina permanganato e celulose	28
4.2.4.2. Determinação de cor.....	29

4.2.4.3. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) ...	29
4.2.4.4 Difração de raios-X.....	29
4.2.5. Extração de nanocristais de celulose	30
4.2.6. Caracterização dos nanocristais de celulose.....	31
4.2.6.1. Cálculo do rendimento	31
4.2.7 Análise estatística	32
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	33
5.1 PROCESSO DE BRANQUEAMENTO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS FIBRAS DE AMENDOIM.....	33
5.2 EXTRAÇÃO DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE.....	36
6 CONCLUSÕES.....	41
7 REFERÊNCIAS	42

1 INTRODUÇÃO

Diante dos problemas relacionados a reciclagem de plástico e no esgotamento dos recursos fósseis surgiu um grande interesse em materiais sustentáveis (BONDESON E OKSMAN, 2007; MORIN E DUFRESNE, 2002; ROUILLY E RIGAL, 2002). Um exemplo é a utilização de fibras naturais na fabricação de compósitos para substituição de fibra de vidro ou plásticos. Fibras vegetais são renováveis, degradáveis e não apresentam riscos à saúde, mas são muito difíceis de se misturar com alguns materiais devido às propriedades tanto da fibra quanto do material utilizado (KAMEL, 2007).

As metodologias para obtenção de nanomateriais celulósicos buscam aproveitar as estruturas fibrosas e cristalinas já presentes na fibra celulósica natural para o isolamento de materiais como os nanocristais de celulose (CNC) (BONDESON, METHEW E OKSMAN, 2006).

O termo “nanocelulose” se refere a materiais celulósicos que possuem pelo menos uma de suas dimensões na escala nanométrica. Além disso, as nanoceluloses podem ser produzidas por diferentes métodos, a partir de várias fontes lignocelulósicas (KHALIL et al., 2014). Os nanocristais de celulose (CNC) são domínios cristalinos isolados a partir da hidrólise de fibras, sendo altamente ordenadas (CHENG, DEVALLANCE et al., 2011), geralmente exibem propriedades térmicas, mecânicas e de barreira (permeação de líquidos e gases) superiores em relação ao polímero puro ou compósitos convencionais (AZEREDO ET AL., 2009; CHOI E SIMONSEN, 2006; TANG E WEDER, 2010).

Os principais processos de isolamento das nanocristais de celulose são químicos, com emprego de ácidos fortes como o ácido sulfúrico e o clorídrico para realizar a hidrólise das regiões amorfas da celulose (AZEREDO, 2009; SILVA et al., 2009).

Uma das fontes utilizadas para a extração de cristais de celulose é a vagem de amendoim. O amendoim (*Arachis hypogaea*) é originário da América do Sul, seu cultivo no Brasil apresenta expressivos números, sendo uma das principais oleaginosas cultivadas, tanto que, na safra de 2018 foi contabilizadas mais de 541 mil toneladas (IBGE, 2018), no mundo também é considerada uma das mais importantes culturas, ao lado da soja e do feijão (DELGROSSI; JARDINE, 2016).

A fração de vagem do amendoim pode representar 30% da produção do grão e seu principal uso é, como combustível para caldeiras e/ou alimento para bovinos. Considerado um resíduo agroindustrial, as cascas de amendoim constituem-se em um recurso abundante e acessível para o desenvolvimento de novos produtos, como a utilização de resíduos da vagem

de amendoim, na fabricação de painéis de partículas aglomeradas (GATANI et al., 2013).

Desta forma, o principal objetivo deste trabalho foi utilizar a vagem do amendoim como matéria-prima para extração de nanocristais de celulose com diferentes parâmetros de extração e avaliação de eficiência no tratamento químico da fibra e rendimento dos nanocristais de celulose.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

Biomassa é o termo geral dado a todo recurso renovável oriundo de matéria orgânica de origem animal ou vegetal utilizada como combustível ou para a sua produção (ANEEL, 2002). A biomassa vegetal é formada através das reações de fotossíntese que produzem fibras vegetais, formando os polímeros naturais, incluindo hemicelulose, celulose e lignina. As fibras vegetais são construídas pela celulose mantida por uma matriz de lignina e hemicelulose, apresentada na Figura 1, e tem a função de agir como uma barreira natural à degradação microbiana e ainda servir como uma proteção mecânica. Além desses componentes são encontrados em sua composição lipídeos, proteínas, açúcares simples, água, componentes inorgânicos e outros metabólitos secundários (YU et al., 2012; SILVA et al., 2009; DERMIRBAS et al., 2005).

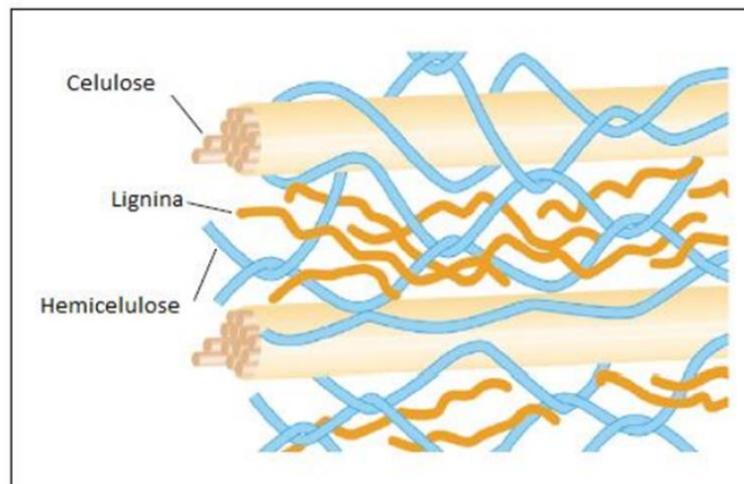


Figura 1 – Ilustração de uma biomassa lignocelulósica.

Fonte: Boudet et al. (2003).

A biomassa lignocelulósica é a parte que forma a parede celular dos tecidos vegetais. Sua estrutura química consiste de um agrupamento de macromoléculas heterogêneas (CORREIA et al., 2009). A biomassa lignocelulósica pode ser obtida a partir de diferentes matérias primas, como: madeiras, resíduos agrícolas de cereais, bagaço de cana-de-açúcar e de sorgo sacarino, resíduos da indústria de papel e celulose e resíduos municipais (SANTANA E DURÃES, 2013). A biomassa lignocelulósica é composta basicamente de

carboidratos (celulose e hemicelulose), lignina e em quantidades menores por extrativos, ácidos e sais minerais (PERDICES et al., 2012).

2.1.1 Celulose

A celulose representa cerca de 40 a 60% da biomassa lignocelulósica seca. Trata-se de um homopolissarídeo formado por unidades β -D-glicose unidas entre si por ligações glicosídicas β ,1-4. Sua molécula é linear e possui uma forte tendência para a formação de ligações de hidrogênio inter e intramoleculares (PERDICES et al., 2012).

Geralmente, o tamanho do comprimento das cadeias de celulose é expresso em graus de polimerização, variando de 1000 a 15000 unidades de glicose (FENGEL E WEGENER, 1991). A unidade de repetição de um dímero de glicose é conhecida como celobiose como apresenta a Figura 2.

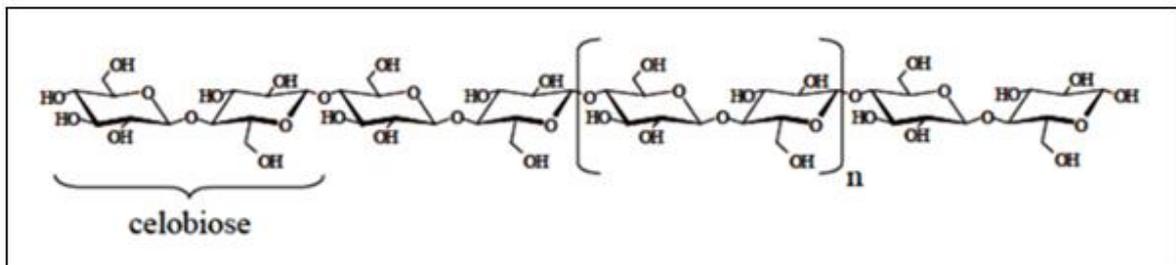


Figura 2. Estrutura simplificada da cadeia linear da celulose, formada por várias unidades consecutivas de celobiose.

Fonte: TÍMÁR-BALÁZSY E EASTOP (1998).

2.1.2 Hemicelulose

A biomassa lignocelulósica seca possui de 20% a 40% de sua estrutura composta por hemicelulose, cuja molécula é formada por pequenas cadeias ramificadas de vários açúcares, com destaque para: xilose, arabinose, galactose, glicose e manose. A hemicelulose contém também pequenas quantidades de outros compostos, tais como os grupos acetil (PERDICES et al., 2012).

As hemiceluloses encontradas em plantas terrestres podem ser classificadas em três grandes grupos: (i) xiloglucanos (cadeia principal de resíduos de glicose com ramificações de xilose e galactose), (ii) xilanos (cadeia principal de xilose com ramificações de arabinose e ácido glucurônico) e (iii) mananos (cadeia principal de manose com ramificações de galactose) (CHUNDAWAT, 2011). A estrutura é apresentada na Figura 3.

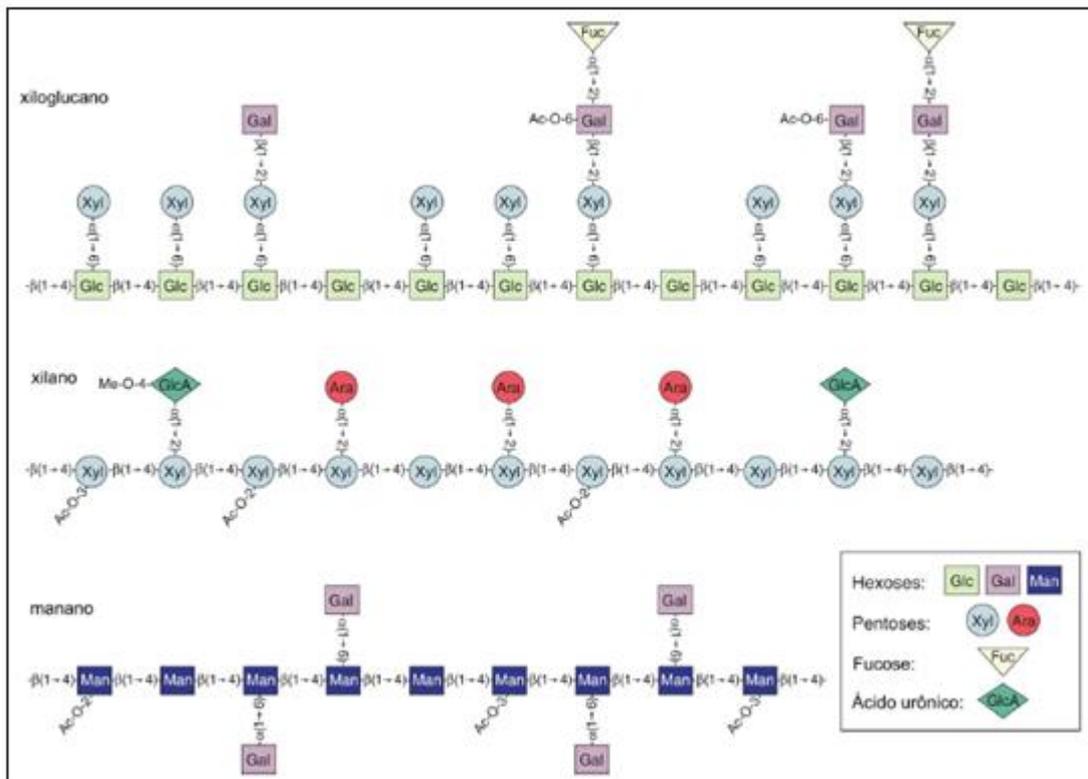


Figura 3 – Estrutura representativa de cada grupo de hemicelulose: xiloglucano, xilano e manano.
Fonte: PAULY E KEEGSTRA (2008).

2.1.3 Lignina

Presente em todos os materiais lignocelulósicos, a lignina corresponde à cerca de 15 a 25% da massa. Sua função é proporcionar rigidez as plantas e árvores. Sua molécula é formada por uma rede polimérica tridimensional de unidades metoxilas, arilpropanos e hidroxifenóis. A fórmula empírica deste polímero complexo é $C_9H_{10}O_2(OCH_3)_n$ no qual n é a razão de CH_3O para grupos C_9 , $n = 1,4; 0,94$ e $1,18$ para as madeiras duras, moles e gramíneas, respectivamente (RODRIGUES, 2011).

A lignina é um composto fenólico altamente hidrofóbico que se deposita na parede celular secundária. Seu papel biológico inclui proteção contra patógenos, regulação da hidrofobicidade de canais condutores de água e manutenção da integridade estrutural da célula vegetal madura (BOERJAN, 2003). No entanto, apesar de ser uma barreira protetora para a celulose, a lignina pode ligar enzimas não-productivamente, dificultando a degradação da biomassa (AGBOR, 2011).

O processo de biossíntese da lignina, que consiste essencialmente de reações de acoplamento de radicais, algumas vezes seguidos pela adição de água ou de reações de adição

de grupos primários, secundários e de hidroxilas fenólicas á intermediários quinonametídeos, leva a formação de grupos de polímeros tridimensionais. Esses polímeros não possuem estruturas regulares e repetidas ordenadamente como outros polímeros naturais, tais como celulose e proteínas (MARABEZI, 2009).

A estrutura química da molécula de lignina está representada na figura 4.

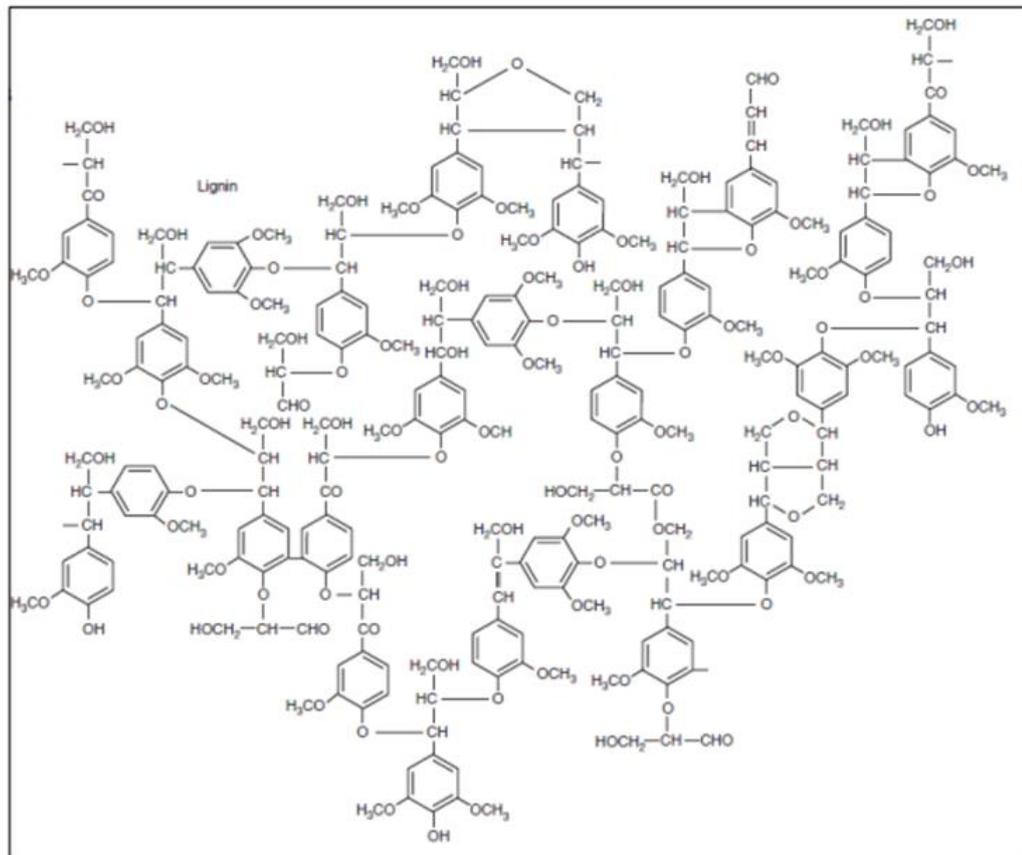


Figura 4 – Esquema de uma estrutura química da lignina.

Fonte: WATKINGS, 2014.

2.2 TRATAMENTOS QUÍMICOS DE FIBRAS VEGETAIS

O termo fibra é genericamente usado para designar materiais que têm seu comprimento muitas vezes maior que seu diâmetro, sendo assim, podem ser finos e alongados, contínuos ou segmentados. Sua relação comprimento/diâmetro, chamada de razão de aspecto, é geralmente maior do que 100 (CAMPBELL, 2014).

Esses materiais biodegradáveis são exemplos de sistemas desenvolvidos pela natureza, onde uma de suas maiores aplicações industriais é como agente de reforço. As fibras vegetais,

juntamente com as fibras animais e minerais, são pertencentes ao grupo das fibras naturais (NISHINO, 2004).

Estes compósitos surgem de ocorrência natural, onde as fibrilas de celulose se mantêm coesas devido a constituição de hemicelulose e lignina em sua matriz. Enquanto a matriz (lignina e hemicelulose) age como barreira natural a degradação microbiana e serve como proteção mecânica, as fibrilas de celulose tem como função promover resistência e estabilidade estrutural à parede celular das fibras (JOHN E THOMAS, 2008; SILVA et al., 2009). Os materiais lignocelulósicos são constituídos por celulose, polioses, lignina e substancias minerais onde a quantidade depende da origem botânica, tempo de maturação e o método de extração da fibra.

Os principais processos de isolamento dos nanocristais de celulose são químicos, com emprego de ácidos fortes como o ácido sulfúrico e o clorídrico para realizar a hidrólise das regiões amorfas da celulose (AZEREDO, 2009; SILVA et al., 2009).

Na hidrólise ácida geralmente são utilizados o ácido sulfúrico e/ou o clorídrico. O ácido sulfúrico, na concentração de 64% a 65% em massa, se constitui no ácido que mais vem sendo utilizado em estudos para o isolamento dos nanocristais de celulose (BECK-CANDANEDO; ROMAN; GRAY, 2005; BRAUN; DORGAN; CHANDLER, 2008; ELAZZOUZI-HAFRAOUI ET AL., 2008; HABIBI ET AL., 2007; JEANET ET AL., 2008).

Em 1962, Battista e Smith obtiveram uma suspensão estável de celulose microcristalina (MCC) através de hidrólise com ácido clorídrico, com posterior desintegração mecânica (SILVA et al., 2009). Esta descoberta viabilizou a comercialização da celulose microcristalina, que hoje é usada nas indústrias farmacêutica e alimentícia (AZEREDO, 2009; SILVA et al., 2009).

2.3 AMENDOIM (*Arachis hypogaea* L.)

O amendoim (*Arachis hypogaea* L.) é originário da América do sul, pertence ao grupo das plantas fabáceas oleaginosas. Foi amplamente disseminado pelo mundo através dos portugueses, provavelmente por causa do seu sabor agradável e muito semelhante às amêndoas. O amendoim é a quarta oleaginosa mais cultivada no mundo e sua produção nacional está no patamar de 300 mil toneladas, sendo que o estado de São Paulo se destaca como o principal produtor, concentrando 80% desta produção (CONAB, 2018).

O amendoim floresce de 20 a 35 dias após a sementeira, dependendo temperatura

ambiente. E de 40 a 60 dias após a semeadura obtêm-se a produção máxima. Após a fecundação da flor, a base do ovário se alonga em direção ao solo, formando o ginóforo. O ginóforo se alonga em direção ao solo, penetrando de 2 a 7 cm, assumindo posição horizontal voltando a crescer e originando o fruto. É necessário a ausência de luz para o crescimento do fruto.

A maturação fisiológica do amendoim é determinada quando a vagem está com textura fina e sua face interna apresenta manchas de coloração marrom; a película das sementes fica com coloração firme, característica do cultivar (BOLONHEZI, 2005), como apresentada na Figura 5.



Figura 5 – Amendoim (*Arachis hypogaea L.*) in natura.

Fonte: Elaborado pela autora

A temperatura média diária para o crescimento ótimo é de 22 a 28°C, sendo que o rendimento fica reduzido acima dos 33°C e abaixo dos 18°C e a germinação é retardada em temperaturas inferiores a 20°C. Para bons rendimentos, um cultivo de sequeiro necessita em torno de 500 a 700 mm de chuva assegurada para o período total de crescimento (DOORENBOS E KASSAM, 1979).

Entretanto, uma alternativa para evitar o descarte desses resíduos seria sua utilização na produção de material com elevada área superficial, exemplo a produção de carvão ativado, tendo em vista que estudos mostram que a superfície da vagem do amendoim apresenta-se positiva ou negativa, dependendo do pH que se encontra, sendo o ponto isoelétrico em pH próximo a 4 (PERCINOTO, 2012) e, outros componentes como podemos ver na Tabela 1.

Tabela 1 – Percentual de compostos lignocelulósicos da vagem de amendoim.

Composto	Teor (% <i>in natura</i>)
Hemicelulose	5,80
Celulose	45,86
Lignina	37,31

Fonte: OLIVEIRA et al., 2010.

É mundialmente conhecido e apreciado para consumo, pois oferece várias opções alimentares, devido ao agradável sabor e qualidade nutricional. As sementes do amendoim são muito nutritivas e calóricas, ricas em vitaminas, proteínas e óleo, além de gerar um co-produto ou resíduo que é utilizado na produção de ração.

2.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DA VAGEM DE AMENDOIM

2.4.1 Determinação do teor de lignina permanganato e celulose

É importante o conhecimento sobre os teores de lignina de uma amostra vegetal, para a determinação da sua digestibilidade como forragem e da facilidade de extração de celulose a partir da matéria vegetal, e para a avaliação do uso do material em uma biorrefinaria, a qual, por exemplo, pode fornecer gasolina, metanol, gasogênio e outros produtos (HATFIELD et al., 2007; KAMM; KAMM, 2004; KENEALY et al., 2007; SANTOS; SILVA; QUEIROZ FILHO, 2001).

2.4.2 Determinação de cor

A determinação de cor realizada nas fibras vegetais possibilita a comparação da fibra antes e após o processo de mercerização e branqueamento. Mudanças na tonalidade são um indicativo qualitativo de que o efeito esperado para o tratamento alcalino foi alcançado (Rosa et al., 2009), portanto, foi possível remover parte das substâncias amorfas, tais como cera, extrativos, lignina e hemicelulose.

2.4.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A técnica possibilita avaliar e caracterizar domínios nos compósitos e as interações químicas entre os componentes das misturas físicas. Assim, através da identificação dos grupos funcionais pode-se caracterizar a estrutura molecular da vagem de amendoim e por meio do deslocamento de bandas de absorção é possível caracterizar interações intra e intermoleculares existentes nas amostras.

2.4.4 Difração de Raios – X

A técnica de análise de raios-x para pós pode fornecer informações pertinentes sobre a cristalinidade dos materiais analisados e seu estado polimórfico.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Extração de nanocristais de celulose utilizando como matéria prima a vagem do amendoim (*Arachis hypogaea*).

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- I. Remoção da lignina e hemicelulose através de técnicas de pré tratamento e deslignificação por meio de tratamentos químicos;
- II. Caracterizar a fibra antes e após o processo de mercerização e branqueamento;
- III. Avaliar e otimizar os parâmetros para a extração de nanocristais de celulose em relação ao tempo e temperatura da fibra da vagem de amendoim;
- IV. Realizar cálculo do rendimento dos nanocristais de celulose;
- V. Determinação do teor de celulose e hemicelulose da fibra da vagem de amendoim;
- VI. Realizar análise de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Difração de Raios - X (DRX).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Vagem de amendoim *in natura*

Foram utilizadas vagens de amendoim, podendo ser observadas na Figura 6, que foram doadas por produtores rurais da região de Dourados, MS, produzidas na safra de 2017.



Figura 6 – Vagem de amendoim *in natura*.

Fonte: Elaborado pela autora.

4.1.2 Reagentes

- Ácido cítrico
- Ácido Sulfúrico (H_2SO_4) 60% (m/m)
- Hidróxido de sódio (NaOH) 5% (m/v)
- Permanganato de Potássio ($KMnO_4$)
- Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2)

4.2 MÉTODOS

A Figura 7 apresenta um fluxograma de forma sucinta das duas etapas realizadas durante a pesquisa. As fibras utilizadas foram obtidas da vagem de amendoim (*Arachis hypogaea*).

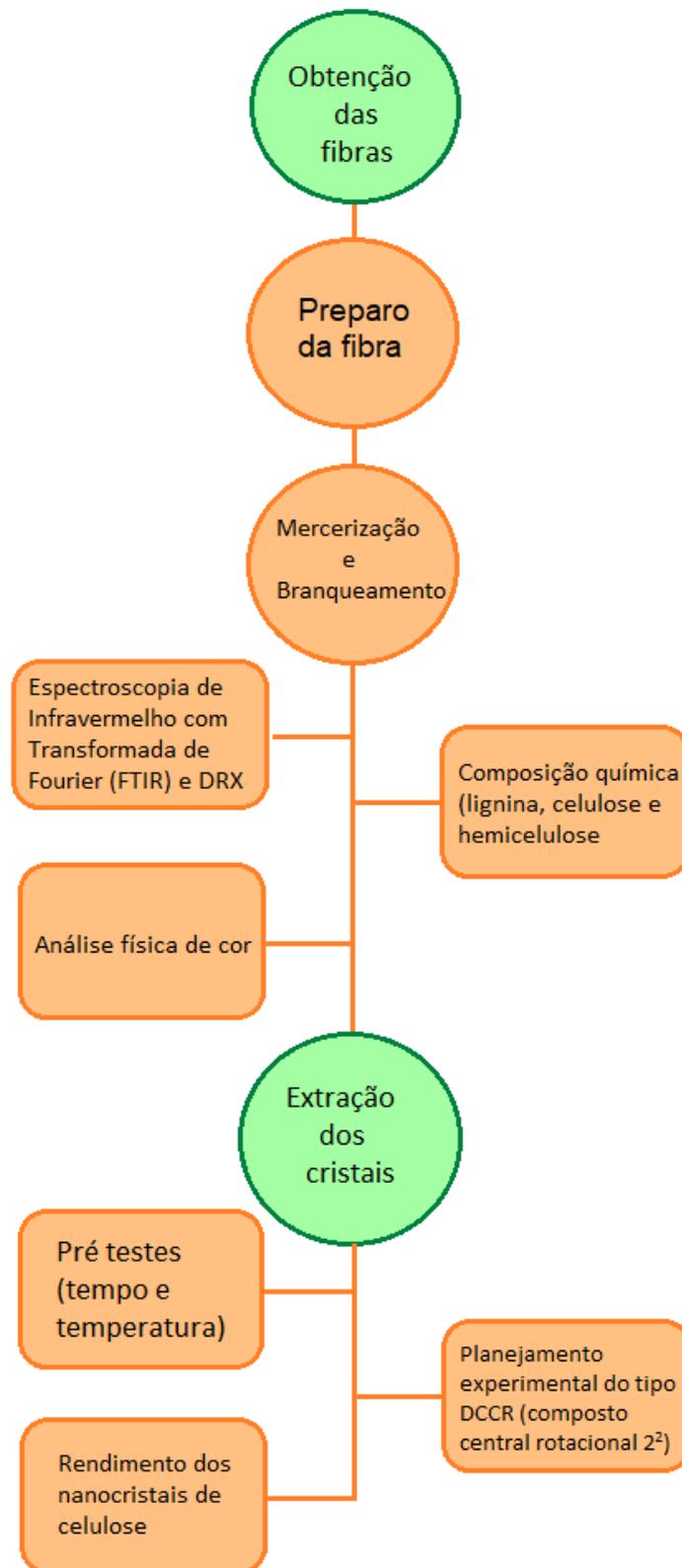


Figura 7 – Fluxograma dos processos realizados para extração dos nanocristais de celulose.
Fonte: Elaborado pela autora

4.2.1. Preparo das amostras

Inicialmente, realizou-se a limpeza da vagem do amendoim para retirar as sujeiras superficiais, através de imersão em solução de ácido cítrico 20% (m/v) e, em seguida, secas em estufa com circulação de ar a 50°C durante 24 horas. Logo após, as amostras foram trituradas em moinho de facas e peneiradas em peneira de 40 mesh. Posteriormente, as fibras foram armazenadas a temperatura ambiente em embalagens plásticas. A Figura 8 apresenta as amostras antes e após serem moídas.

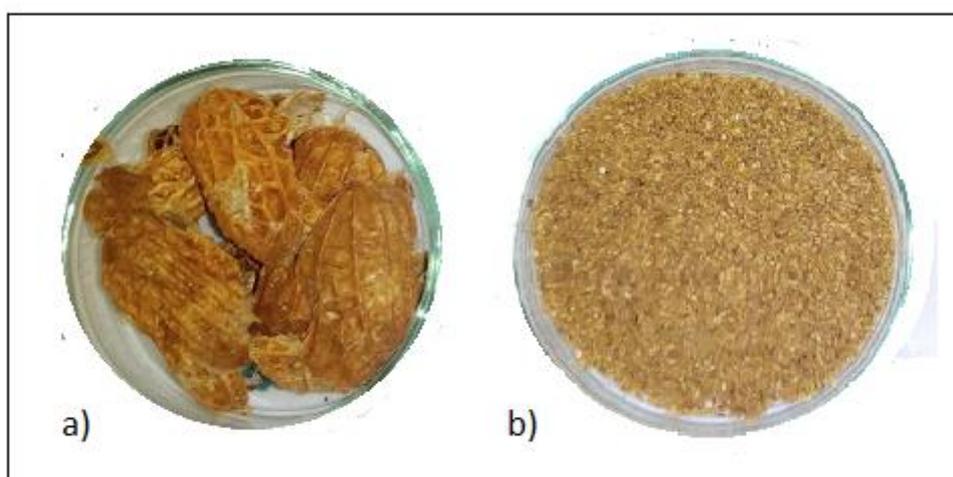


Figura 8 – Amostras da fibra da vagem de amendoim. a) Fibra *in natura*; b) Fibra triturada em moinho de facas com malha de 40 mesh.

Fonte: Elaborado pela autora.

4.2.2. Processo de mercerização

A mercerização foi realizada através da imersão das fibras *in natura* em solução de hidróxido de sódio (NaOH) a 5 (m/v) na proporção de 1 g de fibra para cada 20 mL de solução, em erlenmeyer de 250 mL no shaker, submetendo a agitação constante de aproximadamente 150 rpm durante um período de 4 horas à temperatura ambiente. A Figura 9 apresenta essa etapa de mercerização das fibras da vagem de amendoim.



Figura 9 – Esquema da etapa de mercerização das fibras da vagem de amendoim *in natura* .

Fonte: Elaborado pela autora.

Posteriormente, as amostras foram lavadas em água corrente até atingirem pH neutro, logo depois secou-as em estufa de circulação de ar por 24 horas à 50°C e, após o processo, apresentam aspecto visual de acordo com a Figura 10. Esse procedimento foi realizado diversas vezes para adquirir a quantidade de fibras necessárias para os pré-testes de tempo e temperatura para a extração dos CNC.



Figura 10 – Fibras da vagem de amendoim após o processo de mercerização.

Fonte: Elaborado pela autora.

4.2.3. Processo de branqueamento com peróxido de hidrogênio

Inicialmente foi adicionado em um béquer 100 mL de solução de hidróxido de sódio (NaOH) (5 m/v) e 50 mL (v/v) de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) para cada 10 gramas de fibra mercerizada. Essa solução foi submetida a agitação e aquecimento constante por 1 hora,

em seguida a fibra foi seca em estufa a 50°C por 24 horas. Esse mesmo procedimento foi realizado duas vezes com a fibra tratada anteriormente.

Após esses processos, a fibra foi submetida a um terceiro tratamento com 100 mL de NaOH 5% (m/v) e 100 mL de peróxido de hidrogênio, realizando o mesmo procedimento anterior. Na quarta etapa utilizou-se 100 mL de peróxido de hidrogênio para 100 mL de água destilada, aquecendo a solução a uma temperatura de 50 °C e secas em estufa a 50°C por 24 horas, obtendo como resultado as fibras observadas na Figura 11.



Figura 11 – Fibras da vagem de amendoim após o processo de branqueamento.

Fonte: Elaborado pela autora.

4.2.4 Caracterização física e química da fibra de casca de amendoim

4.2.4.1. Determinação teor de lignina permanganato e celulose

A determinação de fibra bruta foi realizada pelo método de Silva e Queiroz (1981). As amostras foram pesadas e acondicionadas em saquinhos de TNT e imersos em solução de ácido sulfúrico ($\text{H}_2\text{SO}_4^{-1}\text{N}$) (FDA). A amostra era composta da fração solúvel (hemicelulose) e da fração insolúvel (celulose e lignina). Para estimar o teor de lignina realizou-se o tratamento do resíduo do FDA com permanganato de potássio (KMnO_4) e após remover o ácido foi possível realizar o cálculo do teor de celulose. Posteriormente, as fibras foram queimadas em mufla, obtendo o teor de cinzas. A equação 1 foi utilizada para o cálculo da determinação de teor de celulose e equação 2 para quantificar o teor de lignina insolúvel.

$$\frac{MCC - MC}{MA} \times 100 = TC\% \quad (\text{Equação 1})$$

$$\left(\frac{MCL - MC}{MA} \times 100 \right) - TC\% = TLI\% \quad (\text{Equação 2})$$

Onde:

MC: massa do cadinho seco e limpo (g);

MA: massa da amostra (g);

MCL: massa do cadinho + massa de lignina após secagem (g);

MCC: massa do cadinho filtrante com cinzas, após calcinação em mufla.

4.2.4.2. Determinação de cor

A análise colorimétrica foi realizada com o auxílio de um colorímetro Hunterlab, expondo a superfície de contato da fibra *in natura* e branqueada, visando comparar a variação de luminosidade (L) entre as amostras, variando de preto ($L^*=0$) a branco ($L^*=100$).

4.2.4.3. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A análise de FTIR foi realizada no Laboratório de Óptica da Universidade Federal da Grande Dourados (UFGD), com o auxílio de um espectrofotômetro modelo FT/IR-4100typeA acessório ATR PRO450-S.

4.2.4.4 Difração de raios-X

Os ensaios de difração foram desenvolvidos no Laboratório de Química da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul de Campo Grande (MS). As análises foram realizadas com o auxílio de um difratômetro, com radiação $K\alpha$ de cobre, voltagem de 40 kV, corrente de 40 mA, varredura 0,05 ($2\theta/5$ s) para valores de 2θ entre 5 e 50° . Posteriormente avaliado o grau de cristalinidade dos componentes das fibras *in natura* e branqueadas, de acordo com a equação 3.

$$I_c = \frac{I_{(002)} - I_{(am)}}{I_{(002)}} \times 100 \quad (\text{Equação 3})$$

Onde:

I_c : índice de cristalinidade em percentual;

I_{002} : máxima intensidade do pico de difração que representa o material cristalino na vizinhança de $2\theta = 22^\circ$;

I_{am} : mínima intensidade do pico de difração que representa o material amorfo na região de $2\theta = 18^\circ$.

4.2.5. Extração de nanocristais de celulose

Para a extração dos nanocristais, realizaram-se testes preliminares, avaliando-se os fatores do processo (tempo e temperatura). Realizou-se hidrólise ácida com 80 mL de solução de ácido sulfúrico 60% (m/m) agitando e aquecendo constantemente seguindo os parâmetros da Tabela 2. Ao atingir a temperatura desejada adicionou-se 3 g de fibra branqueada e a cada 30 minutos retirou-se uma alíquota de 20 mL de solução e 1g de fibra, desligando a cada etapa o agitador.

Tabela 2 – Testes preliminares de extração de nanocristais de celulose com variáveis de tempo e temperatura

Ensaio	Tempo (min)	Temperatura (°C)
1	30	30
2	60	30
3	90	30
4	30	40
5	60	40
6	90	40
7	30	50
8	60	50
9	90	50

Fonte: Elaborado pela autora

Após retirada a alíquota, adicionou-se a mesma quantidade de água gelada, interrompendo a reação química e a solução foi colocada em tubos de ensaio. Posteriormente, as amostras foram centrifugadas por 10 minutos e, passaram em seguida pelo ultrassom por 10 minutos. Essas sequências de procedimentos foram realizadas diversas vezes até extração dos cristais.

Em seguida, retirou-se o sobrenadante (nanocristais extraídos), estes foram colocados em uma membrana de diálise em contato com água destilada a qual foi trocada todos os dias durante uma semana, a fim de retirar o ácido.

O planejamento experimental do tipo DCCR (composto central rotacional 2^2) foi executado conforme a Tabela 3, com o valor de $\alpha = (2^n)^{1/4} = (2^2)^{1/4} = 1,41$; no qual n é o número de fatores, no caso igual a 2. A Tabela 3 apresenta os 12 experimentos realizados como parâmetros para extração de CNC, ou seja, a tabela corresponde à matriz do

planejamento composto central rotacional 2^2 empregado no processo de extração de nanocristais de celulose da casca do amendoim.

Tabela 3 – Matriz do planejamento composto central rotacional 2^2 para o processo de extração de nanocristais

Ensaio	Variáveis codificadas		Variáveis com valores reais	
	X_1	X_2	Tempo (min)	Temperatura (°C)
1	-1	-1	30	30
2	1	-1	90	30
3	-1	1	30	50
4	1	1	90	50
5	0	0	60	40
6	0	0	60	40
7	0	0	60	40
8	0	0	60	40
9	-1,41	0	18	40
10	+1,41	0	102	40
11	0	-1,41	60	26
12	0	+1,41	60	54

Fonte: Elaborado pela autora

Os nove ensaios foram realizados individualmente e aleatoriamente, verificando ao final do processo se houve a extração dos nanocristais e quantificando o rendimento dos mesmos nos experimentos.

4.2.6. Caracterização dos nanocristais de celulose

4.2.6.1. Cálculo do rendimento

O cálculo do rendimento foi realizado em relação a quantidade de nanocristais obtidos, considerando a relação entre a massa da fonte de celulose antes da hidrólise e a massa do material obtido.

O volume de cada ensaio foi quantificado. Agitou-se a solução e, em seguida, retirou-se uma alíquota de 20 mL colocando-as em placas de petri, posteriormente secas em estufa à 50°C por 24 horas. As placas foram novamente pesadas e realizou o cálculo por diferença. A partir da equação 4 realizou-se os cálculos necessários, analisando o rendimento dos nanocristais de celulose.

$$\text{Rend (\%)} = \frac{A_s \times V_c}{f_i \times V_a} \times 100 \quad (\text{Equação 4})$$

Onde:

A_s = Massa da amostra seca de CNC (g)

V_c = Volume final de CNC após o processo de extração (mL)

V_a = Volume da alíquota retirado para secagem (mL)

f_i = Quantidade de fibra inicial usada no processo de extração (g)

4.2.7 Análise estatística

A análise estatística foi realizada com o auxílio do programa Statistica ® versão 7 utilizado para calcular as análises de variância (ANOVA). O teste de Tukey foi utilizado para determinar diferenças entre as propriedades químicas das amostras no intervalo de 95% de confiança.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 PROCESSO DE BRANQUEAMENTO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS FIBRAS DE AMENDOIM

A etapa de branqueamento apresentou resultados satisfatórios, possibilitando a observação da variação de cor, inicialmente castanho médio para branco, de acordo a Figura 12.

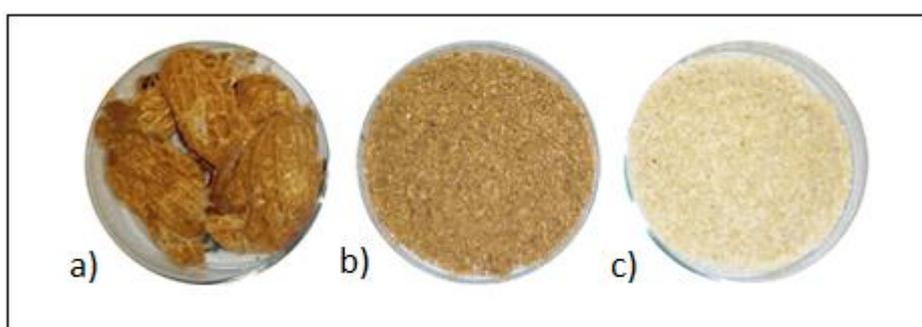


Figura 12 – Etapas do processo de branqueamento. a) Vagem do amendoim; b) Fibras trituradas *in natura*; c) Fibras branqueadas.

Fonte: Elaborado pela autora.

Na determinação de cor, as fibras *in natura* e branqueada foram comparadas observando a variação da luminosidade (L), de preto ($L^*=0$) a branco ($L^*=100$). Os resultados da variação de luminosidade obtidos através da análise colorimétrica e os valores de celulose e hemicelulose da casca do amendoim *in natura* e branqueada estão expostos na Tabela 4.

Tabela 4 – Variação de luminosidade, teor de celulose e lignina da fibra da vagem de amendoim

Vagem de Amendoim	Varição de L^*	Celulose (%)	Lignina(%)
<i>In natura</i>	54,75±0,44	81,08	23,43
Branqueada	76,04±1,17	75,57	18,65

Fonte: Elaborado pela autora.

Como mostra a Tabela 4, a casca do amendoim apresentou ótimos resultados no processo de branqueamento, a luminosidade da fibra *in natura* foi de 54,75 e da fibra branqueada de 76,04.

A fibra *in natura* da casca do amendoim apresentou percentuais de 81% de celulose e 23% de lignina. Após o processo de branqueamento foi possível observar a redução da celulose e lignina, apresentando, respectivamente, 75% e 18%, indicando que o tratamento é eficaz. Segundo Pääkkö et al. (2007), os mecanismos de hidrólise utilizando ácidos fortes removem as regiões amorfas, o que aumenta a frequência das regiões cristalinas, ao contrário do que ocorre com a celulose nanofibrilada.

Diante das análises de espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), observa-se a redução da intensidade de sinais dessas estruturas identificando se houveram modificação após o processo de branqueamento. A Figura 13 apresenta o gráfico obtido a partir da análise de FTIR, comparando as fibras *in natura* e branqueadas.

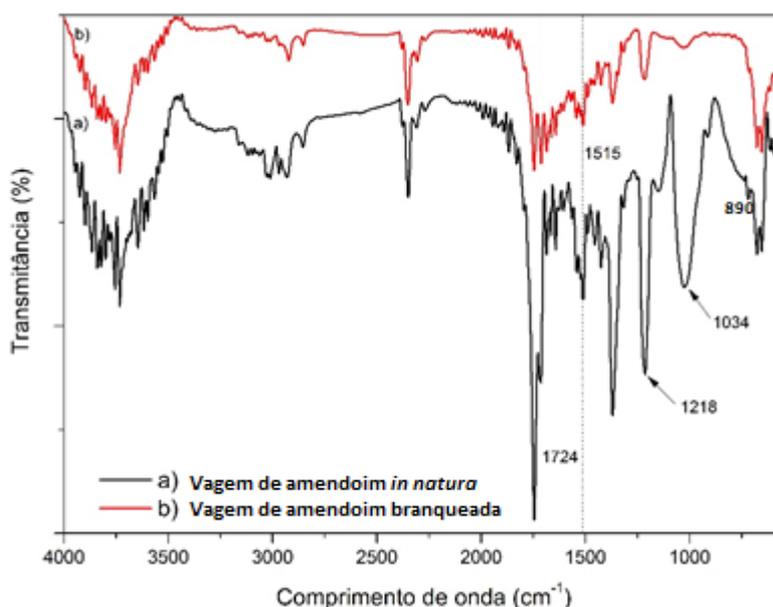


Figura 13 – Espectro de FTIR para as amostras de vagem de Amendoim *in natura* e branqueada.

Fonte: Elaborado pela autora.

Verificou-se o comportamento dos espectros das fibras naturais e quimicamente tratadas, comprovando a ocorrência de modificação química, como observado na Figura 13.

Os picos a 1061 e 897 cm^{-1} estão associados com os estiramentos C-O e C-H da celulose (ALEMDAR E SAIN, 2008). Logo, pode-se inferir que não ocorreu modificações na celulose.

Segundo Siqueira et al. (1986), a banda próxima a 1230 cm^{-1} refere-se a deformação assimétrica axial de =C-O-C, que é geralmente observada quando grupos como éter, éster e

fenol estão presentes. Na banda 1218 cm^{-1} houve diminuição nos picos evidenciando a remoção dos componentes através dos tratamentos empregados (Figura 13).

O pico a 1742 cm^{-1} no espectro é atribuído aos grupos éster acetil e urônicos de hemiceluloses ou a ligação éster do grupo carboxílico de ácidos ferúlico e p-cumárico da lignina e/ou hemiceluloses (SAIN E PANTHAPULAKKAL, 2006; SUN et al., 2005). Na Figura 13, a banda 1724 cm^{-1} refere-se a remoção significativa de hemiceluloses e ligninas.

A amostra da casca do amendoim apresenta uma banda em torno de 1515 cm^{-1} , refere-se as ligações C=C presentes nos anéis aromáticos, e também presentes na lignina. Como observado na Figura 13, esta banda não desaparece após o branqueamento, mas reduz a intensidade, portanto indica que houve uma remoção parcial da lignina ou determinada degradação da celulose durante o processo químico (mercerização ou branqueamento).

Segundo Sun et al. (2005), o pico largo em 1520 cm^{-1} no espectro é o indicio da presença de lignina sendo atribuído a vibração do esqueleto aromático C=C. O mesmo autor observou que a casca de soja apresenta resultados semelhantes a casca de amendoim, pois, na banda de 1520 cm^{-1} ocorre a diminuição dos picos, indicando remoção da lignina, evidenciado na tabela 4.

Na análise de Difração de Raios – X, os difratogramas de DRX das fibras da casca do amendoim nas condições *in natura* e branqueadas estão apresentados no gráfico da Figura 14.

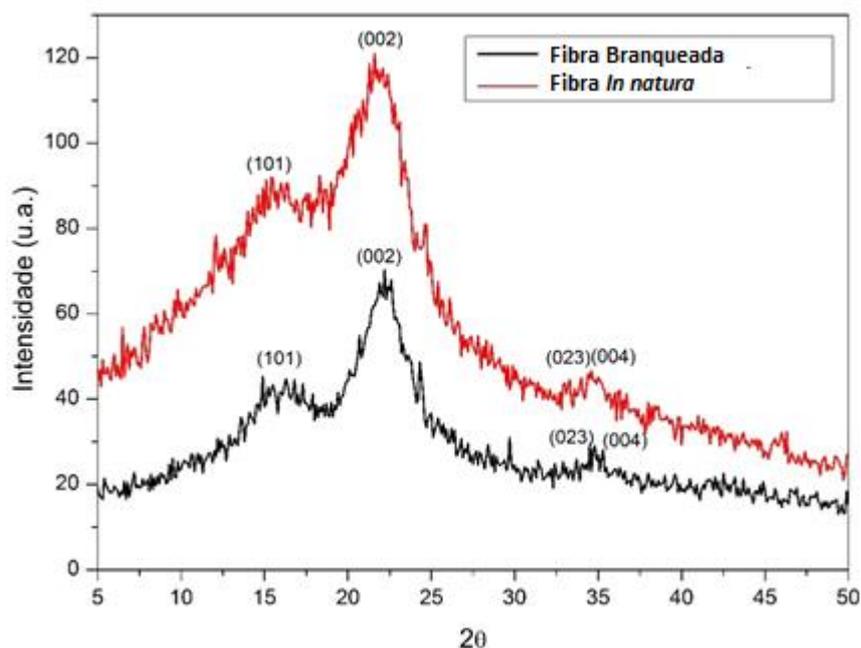


Figura 14 – Difração de raios X das fibras da vagem de Amendoim.

Fonte: Elaborado pela autora

Segundo a Figura 14, o pico mais intenso ocorre aproximadamente $21,5^\circ$. Os ângulos referentes a mínima intensidade registrada pela região amorfa ficaram situados entre $20^\circ \leq 2\theta \leq 22^\circ$ (SIQUEIRA, 1986; PÉREZ, 2013; SEBÈ, 2012). A presença de celulose do tipo II pode ser observado pelos picos em $2\theta = 12^\circ$ (plano 101), 20° (plano 101) e 22° (plano 002) (BORYSIAK E GARBARCZYK, 2003).

Comparando a fibra *in natura* com a fibra tratada, os picos cristalinos foram mais acentuados e intensos na fibra tratada, sendo uma consequência da remoção de domínios amorfos (hemicelulose e lignina) que aumentam consequentemente sua cristalinidade. As curvas de difração foram típicas de celulose I, que é caracterizada por picos com 2θ em $14^\circ, 16^\circ, 22^\circ$ e 34° (FORD E MENDON, 2010), confirmando os resultados obtidos através da análise de infravermelho.

Inicialmente a fibra *in natura* possuía uma porcentagem de cristalinidade de 33,33% e após o branqueamento 57,14%, ou seja, houve um aumento de 23,81% nesse índice. O percentual de cristalinidade enfatiza que o tratamento químico foi eficiente.

No estudo de Rosa et al (2010) os valores encontrados para a fibra da casca de coco, natural foi de 38,9% e branqueada 56,6%, essa amostra é uma fonte lignocelulósica que apresenta alto teor de lignina em sua composição (30%).

5.2 EXTRAÇÃO DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE

Para determinar o planejamento experimental de extração de nanocristais de celulose, realizou-se inicialmente pré-testes, apresentados na Tabela 5. Observou-se que houve extração em todos os tempos e temperaturas empregados.

Tabela 5 – Rendimento de nanocristais de celulose dos testes preliminares

Ensaio	Tempo (min)	Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Rendimento (mg/mL)
1	30	30	0,633 \pm 0,005
2	60	30	0,410 \pm 0,002
3	90	30	0,340 \pm 0,002
4	30	40	0,297 \pm 0,002
5	60	40	0,480 \pm 0,001
6	90	40	0,583 \pm 0,002
7	30	50	0,510 \pm 0,001
8	60	50	0,313 \pm 0,002
9	90	50	0,670 \pm 0,001

Fonte: Elaborado pela autora

Houve maior extração nas extremidades da variação, 30°C/30min (0,633±0,005) e 50°C/90min (0,670±0,001). A Figura 15 apresenta os nanocristais de celulose em solução aquosa.

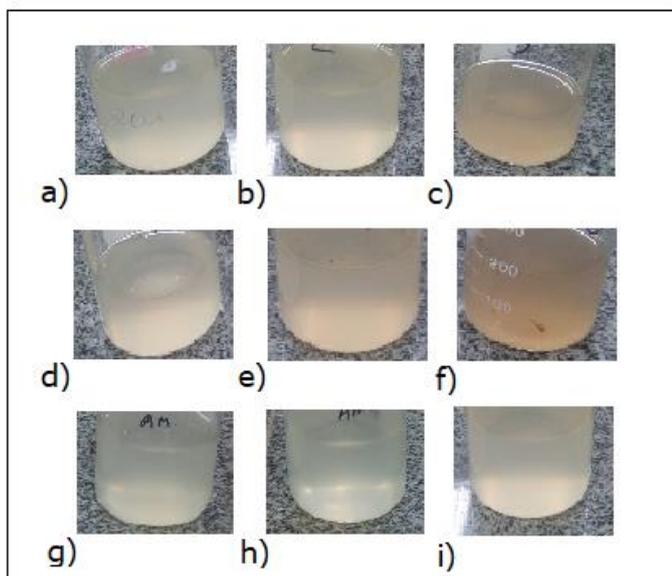


Figura 15 – Nanocristais de celulose extraídos no pré-teste com variação de tempo e temperatura. a) 30°C/30min; b) 30°C/60min; c) 30°C/90min; d) 40°C/30min; e) 40°C/60min; f) 40°C/90min; g) 50°C/30min; h) 50°C/60min; i) 50°C/90min;

Fonte: Elaborado pela autora

Posteriormente, realizou-se cálculos estatísticos para verificar o tempo e temperatura ideais para extrair os nanocristais. Fez-se 12 ensaios, apresentados na Tabela 6. Após a extração, verificou-se que houve obtenção dos nanocristais em todas as variações. O experimento que obteve maior rendimento foi o ensaio 1 (30°C/30 min) com 86,81% de rendimento, como mostra a Tabela 6.

Tabela 6 – Rendimento da Matriz do planejamento composto central rotacional 2²

Ensaio	Variáveis codificadas		Variáveis com valores reais		
	X ₁	X ₂	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Rendimento (%)
1	-1	-1	30	30	86,81
2	1	-1	90	30	52,09
3	-1	1	30	50	86,13
4	1	1	90	50	79,72
5	0	0	60	40	71,63
6	0	0	60	40	44,51
7	0	0	60	40	71,63
8	0	0	60	40	44,51
9	-1,41	0	18	40	69,70
10	+1,41	0	102	40	40,20
11	0	-1,41	60	26	69,65
12	0	+1,41	60	54	66,76

Fonte: Elaborado pela autora

Os nanocristais de celulose extraídos a partir dos ensaios do planejamento experimental estão apresentados na Figura 16.

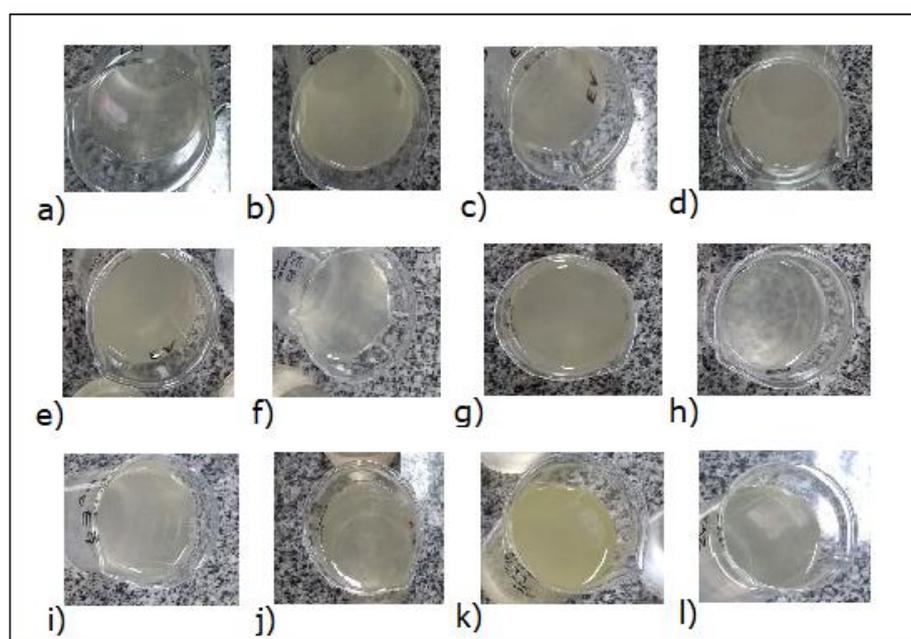


Figura 16 – Nanocristais de celulose em solução aquosa extraídos em diferentes parâmetros do planejamento experimental. a) 30°C/30min; b) 30°C/90 min; c) 50°C/30min; d) 50°C/90min; e) 40°C/60min; f) 40°C/60min; g) 40°C/60min; h) 40°C/60min; i) 40°C/18min; j) 40°C/102min; k) 26°C/60min; l) 54°C/60min;

Fonte: Elaborado pela autora

Portanto, o tratamento mais eficiente na extração de nanocristais de celulose da casca de amendoim foi o ensaio 1, com um rendimento de 86,81%. Segundo Mariano (2013), no branqueamento da fibra de sisal, o isolamento das fibras de celulose por processo ácido proporciona uma quantidade de α -celulose de 61,54%.

Na análise estatística de efeitos lineares e quadráticos, foi obtido na condição do ponto central um valor médio de rendimento do processo igual a $67,10 \pm 5,14$ %, com coeficiente de variação (cv) igual a 83,45%. Observamos um alto valor de cv, pois, houve uma grande diferença nos valores rendimentos do ponto central. A Tabela 7 apresenta os resultados dos efeitos lineares e quadráticos para os fatores tempo e temperatura.

Tabela 7 – Efeitos lineares (L) e quadráticos (Q) dos fatores tempo (min), temperatura (°C) e da interação avaliados no rendimento de nanocristais de celulose

Fatores	Efeitos	Erro padrão	Tcal	p-valor	-95%	95%
Média	67,10	5,14	13,06	0,00	50,74	83,45
Tempo (L)	-14,96	12,98	-1,15	0,33	-56,27	26,35
Tempo (Q)	0,14	0,13	1,11	0,35	-0,27	0,55
Temperatura (L)	7,59	12,98	0,58	0,60	-33,72	48,90
Temperatura (Q)	-0,08	0,13	-0,58	0,60	-0,49	0,33
Tempo x Temp	14,16	15,66	0,90	0,43	-35,67	63,98

*Significativo ao nível de 5% pelo teste T-Student

Fonte: Elaborado pela autora

Observamos, na Tabela 7, que a variação do tempo foi um efeito negativo para a extração dos cristais, com valor de efeito de -14,96. Sendo assim, faixa de tempo menor é mais eficiente no processo. No entanto, a variação da temperatura foi um efeito positivo, com valor de efeito de 7,59, mostrando que o aumento de temperatura no processo de extração dos cristais influencia positivamente.

A Figura 17 apresenta os resultados obtidos a partir da análise do efeito de Pareto para as variáveis tempo (min) e temperatura (°C).

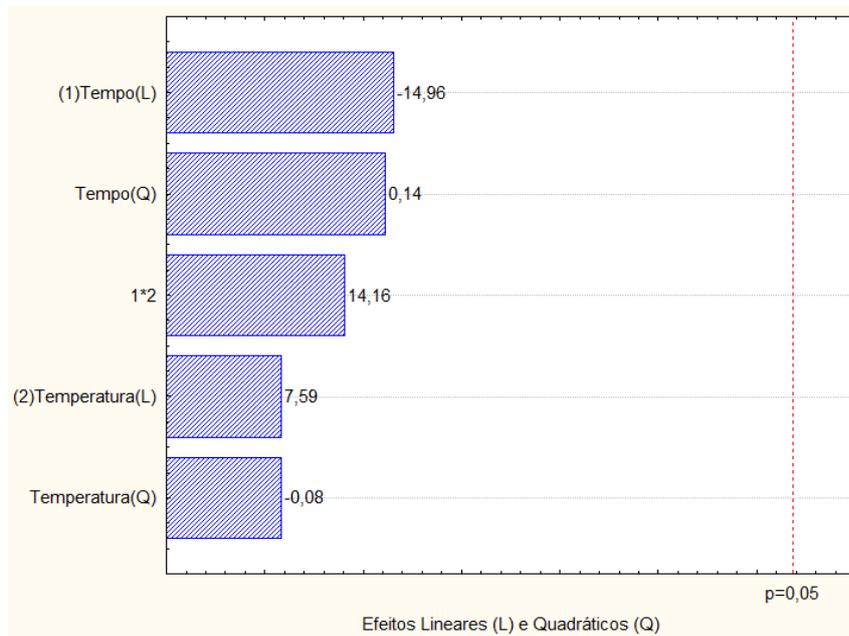


Figura 17 – Efeitos padronizados dos fatores tempo e temperatura. Ambos avaliados no processo de extração dos nanocristais da vagem de amendoim
Fonte: Elaborado pela autora

O gráfico de Pareto nos mostra que a temperatura e o tempo não tiveram efeito significativo sobre o processo, desta forma, não influenciando ao nível de significância de 5% sobre o rendimento dos cristais.

Na prática verificou-se que temperaturas excessivas degradavam a fibra impossibilitando a extração dos cristais e o menor tempo e temperatura obtinham maior rendimento. Desta forma, o tempo e temperatura possuem influência nos parâmetros de extração.

6 CONCLUSÕES

A vagem do amendoim obteve resultados satisfatórios e promissores quando empregada no processo de extração de nanocristais de celulose. Observamos a eficiência do branqueamento na remoção da hemicelulose e lignina, ampliando a exposição da celulose. As modificações da fibra foram comprovadas pelas análises de FTIR e DRX.

O processo de extração de nanocristais foi eficiente em todas as variações de tempo e temperatura testadas, porém o ensaio que obteve maior rendimento de cristais foi a de 30°C por 30 minutos.

Após o estudo foi possível afirmar que a fibra tem ótimo potencial para utilização devido ao teor de celulose e que, posteriormente, podem ser aplicados em coberturas e filmes como material de reforço substituindo materiais artificiais.

Na análise estatística constatou que as variáveis temperatura e tempo não tiveram efeito significativo ao nível de 5% sobre o processo de extração dos cristais. No entanto, a análise de efeitos lineares e quadráticos avaliando a interação das variáveis mostra que o aumento da faixa de temperatura possui influencia positiva no processo, porém, tempos menores possuem maior eficácia.

Diante do exposto acima, percebe-se que a extração e utilização de CNCs são um benefício ao meio ambiente, reduzindo a quantidade de descarte desse material em locais inapropriados e, desta forma, promovendo a sustentabilidade ao país através de novos métodos e tecnologias.

7 REFERÊNCIAS

- AGBOR V. B.; CICEK N.; SPARLING R.; BERLIM A.; LEVIN D. B. Biomass pretreatment: fundamentals toward application. **Biotechnol. Adv.**, 29: 675-685, 2011.
- AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. **Atlas de Energia Elétrica do Brasil**. Brasília, DF, p. 53, 2002.
- AZEREDO, H. M. C., MATTOSO, L. H. C., WOOD, D., WILLIAMS, T. G., AVENABUSTILLOS, R. J., MCHUGH, T. H., 2009. **Nanocomposite edible films from mango puree reinforced with cellulose nanofibers**. *Journal of Food Science* 74, N31-N35.
- AZZINI, A. **Densidade básica do colmo e fibras celulósicas em progênies de bambusa tuldooides munro**. *Bragantia*, Campinas, v. 47, n. 2, p. 239-246, 1988.
- BECK-CANDANEDO, S.; ROMAN, M.; GRAY, D. G. **Effect of reaction conditions on the properties and behavior of wood cellulose nanocrystal suspensions**. *Biomacromolecules* Stockholm, v. 6, n. 2, p. 1048-1054, 2005.
- BOERJAN W.; RALPH J.; BAUCHER M. **Lignin biosynthesis**. *Annu. Rev. Plant Biol.*, 54: 519-546, 2003.
- BOLONHEZI, D.; PEREIRA, J.C.V.N.A.; GODOY, I.J.; GENTILIN Jr. O; FREITAS, S.S. **Manejo cultural do amendoim. In: O agronegócio do amendoim no Brasil**. Campina Grande: Embrapa – CNPA, 2005, 451 p.
- BONDESON, D., OKSMAN, K., 2007. **Polylactic acid/ cellulose whisker nanocomposites modified by polyvinyl alcohol**. *Composites Part A-Applied Science and Manufacturing* 38, 2486-2492.
- BONDESON, D.; METHREW, A.; OKSMAN, K. **Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis**. *Cellulose*, 2006. Cap.13, p. 171 –180.
- BOUDET, A. M. **Towards na understanding of the supramolecular organization of the lignified wall**. In: ROSE, J. (Ed.). *the plant cell wall*. Oxford: Blackwell, 2003. p. 155-182.

CAMPBELL, F. C. **Structural Composite Materials**. [S.l.]: ASM International , v. 1, 2010. p. 15 - 29 cellulose using various mechanical processes: A review. *Carbohydrate Polymers*, v. 99, p. 649– 665, 2014.

CHENG, Q. Advanced Cellulosic Nanocomposite Materials. In: ATTAF, B. **Advances in composites materials for medicine and nanotechnology**. [S.l.]: [s.n.], 2011. Cap. 21, p. 548 - 563.

CHOI, Y. J., SIMONSEN, J., 2006. Cellulose nanocrystal-filled carboxymethyl cellulose nanocomposites. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology** 6, p. 633-639.

CHUNDAWAT, S. P. S.; BECKHAM, G. T.; HIMMEL, M. E.; DALE, B. E. Decontrution of the lignocellulosic biomass to fuels and chemicals. **Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.**, 2:121-145, 2011.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Boletim Safra de Grãos**. Brasília, DF. Disponível em: <<https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/graos>>, Acesso em 14 dez. 2018.

CORREIA, M. E. F. **Ecologia da Interação entre Fauna do Solo e Microrganismo no Processo de Decomposição de Resíduos Vegetais**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 32., 2009, Fortaleza. **O solo e a produção de bioenergia: perspectivas e desafios: anais...**Fortaleza: SBCS: UFC, 2009. Palestra.

DELGROSSI, B. T.; JARDINE, J. G. **Agência Embrapa de Informação Tecnológica. Amendoim**: Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - EMBRAPA 2016.

DEMIRBAS, A. **Potential applications of renewable energy sources, biomass, pulverized waste tyres and coal**. *Fuel*, v. 74, p. 1570-1581, 2005.

DOORENBOS, J.; KASSAM, A. H. **Efeito da água no rendimento das culturas** (tradução de Gheyi, H.R.; Sousa, A.A. de.; Damasceno, F.A.V.; Medeiros, J.F.) Campina Grande, UFPB,1979; xxiv, 306 p.: Il, 22 cm (Estudos FAO: Irrigação e Drenagem, 33).

FENGEL, D. & WEGENER, G. **Wood and cellulosic chemistry**. New York, p. 189- 200, 1991.

GATANI, Mariana Pilar e cols. **Viabilidade técnica de produção e propriedades de painéis de partículas de casca de amendoim**. Revista Matéria , v. 18, n. 2, p. 1286-1293, 2013.

HATFIELD, R. D.; JUNG, H. J. G.; BRODERICK, G.; JENKINS, T. C.; Nutritional chemistry of forages. In: BARNES, R. F.; NELSON, C. J.; MOORE, K. J.; COLLINS, M. (Ed.). The Science of Grassland Agriculture. 6. ed. Ames: Blackwell, 2007. v. 2. cap. 31, p. 467-485.

IBGE. **Indicadores IBGE - Estatística da Produção Agrícola** Ministério do Planejamento,Orçamento e Gestão: 79 p. 2014.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. v. 1: Métodos químicos e físicos para análise de alimentos**, 3. ed. São Paulo: IMESP, 1985. p. 44-45.

John, M. J.; Thomas, S.; Carbohydr. Polym. 2008, 71, 343

K.; DUNGANI, R.; JAWAID, M. Production and modification of nanofibrillated

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

KAMM, B.; KAMM, M. Principles of biorefineries. Applied Microbiological Biotechnology, v. 64, n. 2, p.137-145, 2004.

KENEALY, W. R.; HOUTMAN, C. J.; LAPLAZA, J.; JEFFRIES, T. W.; HORN, E. G. **Pretreatments for converting wood into paper and chemicals**. In: ARGYROPOULOS, D. S. (Ed.). Materials, chemicals, and energy from forest biomass. Washington: Oxford University Press, 2007. cap.25, p. 392-408. (ACS Book Symposium, 954)

MARABEZI, Karen. **Estudo sistemático das reações envolvidas na determinação dos teores de Lignina e Holocelulose em amostras de Bagaço e Palha de Cana-de-Açúcar**. 2009. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2009.

MARIANO, M. **Obtenção, caracterização e aplicação de nanocristais de celulose obtidos a partir do sisal**. 2013. Universidade Federal de Santa Catarina

MORIN, A., DUFRESNE, A. Nanocomposites of chitin whiskers from *Riftia* tubes and poly(caprolactone). **Macromolecules**, 2002. Cap. 35, p. 2190-2199.

NISHINO, T. **Natural Fiber Sources**. In: BAILLIE, C. Green Composites. [S.l.]: CRC Press, 2004. Cap. 4, p. 61 - 79.

PÄÄKKÖ, M.; ANKERFORS, M.; KOSONEN, H.; NYKANEN, A.; AHOLA, S.; OSTERBERG, M.; RUOKOLAINEN, J.; LAINE, J.; LARSSON, P. T.; IKKALA, O.; LINDSTROM, T. Enzymatic Hydrolysis Combined with Mechanical Shearing and High-Pressure Homogenization for Nanoscale Cellulose Fibrils and Strong Gels. **Biomacromolecules**, v. 8, n. 6, p. 1934-1941, 2007.

PERCINOTO, G. P.; NAVACCH, M. F. P.; DANESI, E. D. G.; COUTO, G. G. **Caracterização da superfície de cascas de amendoim para uso como biomateriais adsorventes de azul de metileno**. 35ª Reunião da Sociedade Brasileira de Química. Águas de Lindóia, SP, 2012.

PERDICES, M. B.; ARCAYA, G. E. A.; CORAL, D. D. S. O.; MENDOZA, M. A. G.; NUNES, D. C. L.. In: LORA, E. E. S. e VENTURINI, O. J. **Biocombustíveis**. Editora Interciência, p.535 – 595, 2012.

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

Rosa, M. F.; Chiou, B.; Medeiros, E. S.; Wood, D. F.; Williams, T. G.; Mattoso, L. H. C.; Orts, W. J.; Imam, S. H. Effect of fiber treatments on tensile and thermal properties of starch/ethylene vinyl alcohol copolymers/coir biocomposites. **Bioresource Technology**, v.100, p.5196–5202, 2009.

ROSA, M. F.; MEDEIROS, E.S.; MALMONGE, J.A.; GREGORSKI, K.S.; WOOD, D.F.; MATTOSO, L.H.C.; GLENN, G.; ORTS, W.J.; IMAM, S.H. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. **Carbohydrate Polymers**, 2010.

ROUILLY, A., RIGAL, L., 2002. **Agro-materials: a bibliographic review**. Journal of Macromolecular Science Part C – Polymer Reviews C42, 441-479.

S. P. S. CHUNDAWAT, G. BELLESIA, N. UPPUGUNDLA, L. C. SOUZA, D. GAO, A. M. CHEH, U. P. AGARWAL, C. M. BIANCHETTI, G. N. PHILLIPS, P. LANGAN, V. BALAN, S. GNANAKARAN, AND B. E. DALE. **Restructuring the crystalline cellulose hydrogen bond network enhances its depolymerization rate**. J Am.Chem. Soc., 133: 11163-11174, 2011.

SANTANA, C. A. M.; DURÃES, F. O. M. **Oferta e Distribuição de Biomassa no Brasil**. In: VAZ, S. Jr. Biomassa para Química Verde. Brasília: Embrapa Agroenergia, p. 49 – 84, 2013.

SANTOS, E. A.; SILVA, D. S.; QUEIROZ FILHO, J. L. **Composição química do capim- elefante cv. Roxo cortado em diferentes alturas**. Revista Brasileira de Zootecnia, v. 31, n. 1, p. 18-23, 2001.

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

SILVA, D. J.; QUEIROZ, A. C. **Análise de Alimentos**. Métodos químicos e biológicos. 3 ed. Viçosa: Editora UFV, 2002. 235p.

SILVA, D.; QUEIROZ, A.D. **Análise de alimentos: (métodos químicos e biológicos)**. UFV, Impr. Univ., 1981.

SILVA, N. L. C. **Produção de bioetanol de segunda geração a partir de biomassa residual da indústria de celulose**. 2010. 109 p. Dissertação (Mestrado em tecnologia de processos químicos e bioquímicos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

SIQUEIRA, G., MATHEW, A., OKSMAN, K., Processing of cellulose nanowhiskers/cellulose acetate butyrate nanocomposites using sol-gel process to facilitate dispersion, **Composites Science and Technology** (2011), 71, 1986.

SOUZA, N. F., **Processo de obtenção de nanocelulose a partir das fibras da prensagem do mesocarpo do dendê**. Programa de pós graduação em engenharia química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza. 2014.

TANG, L., WEDER, C., 2010. **Cellulose whisker /epoxy resin nanocomposites**. *Applied Materials and Interfaces* 2, 1073-1080.

TOMAZ, R. M. A. G. **Determinação dos índices de cristalinidade de fibras celulósicas**. Bragantia, 1994. ISSN 0006-8705.

WATKINS, D.; NURUDDIN, M.; HOSUR, M.; TCHERBI-NARTEH, A.; JEELANI, S.. Extraction and characterization of lignin from different biomass resources. **Journal of Materials Research and Technology**, v.4, n.1, p. 26-32, 2015.

YU, Y.; LIU, D.; WU, H. **Characterization of water-soluble intermediates from slow pyrolysis of cellulose at low temperatures**. *Energy Fuels*, v. 26, p. 7331-7339, 2012.