

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

KARINA SAYURI UEDA

**EXTRAÇÃO DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE DA CASCA DA  
CASTANHA-DO-BRASIL (*Bertholletia excelsa*)**

Dourados-MS  
2018

KARINA SAYURI UEDA

**EXTRAÇÃO DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE DA CASCA DA  
CASTANHA-DO-BRASIL (*Bertholletia excelsa*)**

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.<sup>a</sup> Dra. Silvia Maria Martelli

Dourados, 21 de fevereiro de 2018.

---

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dra. Silvia Maria Martelli  
FAEN-UFGD

---

Examinadora: Prof.<sup>a</sup> Dra Raquel Manozzo Galante

---

Examinadora: Prof. M. e. Chaiane Regina Rech

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, meu pai, aquele que sempre esteve do meu lado em todos os momentos difíceis. Aquele que desde o princípio preparou o meu futuro e me direcionou em todas as tomadas de decisões. Agradeço Jesus Cristo, meu irmão, que sempre me abraçou e me incentivou a não desistir da caminhada. E ao espírito santo, que habita dentro de mim, aquele que me consolou em todos os momentos tristes.

A minha orientadora Prof.<sup>a</sup> Dra. Silvia Maria Martelli pelos ensinamentos, pela disposição em orientar e compartilhar todo o seu conhecimento. E a todos os professores que de alguma maneira me impulsionaram para que esse sonho se realizasse. A professora Vanderleia Schoeninger, por auxiliar nas análises estatísticas e aos meus colegas de trabalho que me ajudaram em todo o desenvolvimento da pesquisa.

Aos meus pais, Cecília e Antônio, que sempre me incentivaram a lutar pelos meus sonhos e nunca desistir deles, por mais difíceis que sejam. Aqueles que são espelhos na minha vida. Assim como meus pais na fé, que estão desde o princípio da minha caminhada acadêmica, pastor Tsutomo e pastora Neusa. E também aqueles que entraram na minha vida a pouco tempo, mas que já ensinaram muita coisa desde então, pastor Geder e pastora Siumara, agradeço as orações e interseções de todos.

Aos meus amigos que conheci na faculdade e que levarei para o resto da vida. Aqueles que vivenciaram todos os momentos tristes e alegres da minha caminhada e que me incentivaram a não desistir, Monique, Adriana, Kevylin, Neiviane, Bruna, Eveline, Stefania, Nicolau, Cristian, Marivane, Maycon, Raisa e ao meu irmão Renan. E a todos aqueles que contribuíram de alguma forma para que esse sonho se tornasse realidade, Janaína, Stefanny e Beatriz. E Finalmente, agradeço ao Dunammis Pockets por me proporcionar experiências incríveis com pessoas que são exemplos para mim, que me ensinaram a praticar a fé e ter a paz que excede todo entendimento.

## RESUMO

A geração de resíduos agroindustriais tem sido alvo de discussões, pois estes causam elevados impactos ambientais pelo seu descarte inadequado. Dessa forma, várias empresas buscam um diferencial a fim de minimizar os danos causados ao meio ambiente assim como maximizar os lucros através de estratégias que reutilizam esses resíduos, auxiliando no desenvolvimento sustentável. Por isso, a busca por novos materiais visa, principalmente, o uso de matérias primas renováveis aliadas a produção de qualidade e menor agressividade ao meio ambiente. Diversos estudos utilizam a celulose como material de reforço, por ser considerado o polímero mais abundante na natureza. Sendo assim, os resíduos agroindustriais podem ser reaproveitados para extração de nanocristais de celulose e subseqüentes aplicações, como por exemplo: material de reforço, coberturas comestíveis, entre outros. Neste trabalho, os nanocristais de celulose foram extraídos a partir da casca da castanha-do-brasil, um resíduo agroindustrial abundante. Realizou-se inicialmente o processo de mercerização e branqueamento a fim de retirar alguns componentes presentes naturalmente na fibra, como, lignina e hemicelulose. Foi possível observar, através da análise de difração de raio X (DRX) e Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), que esse processo foi eficaz na remoção desses componentes. Após essa etapa, a fibra foi submetida a hidrólise ácida sendo tratada com diferentes tempos e temperaturas. Verificou-se que houve extração dos cristais em diversos ensaios, porém o que obteve maior rendimento foi o ensaio 9 com 36,895% no tempo de 102 min à 40°C.

**Palavras-chave:** Casca da castanha-do-brasil. Nanocristais de celulose. Resíduos agroindustriais

## **ABSTRACT**

The agro-industry wastes have been in so many discussions, because of the inappropriate disposal, causing damage to the environment. So many companies are searching for a way to reuse these wastes to reduce the damage and increase their profits while assist sustainable development. They are searching for renewable raw materials which can be use to high quality production with less aggressive to the environment. A lot of studies use cellulose as support material, because it is the most abundant polymer in nature. So, the agro-industry can use the wastes to extract cellulose nanocrystals, using they, for example, as support material, glazes etc. In this present work, the nanocrystals were extracted by shell of Brazil nut, an abundant agroindustry waste. Initially, mercerization and whitening were made to remove some fibre components, for example, lignin and hemicellulose. It was possible to observe through the x-ray diffraction (DRX) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), this process was effective to remove that components. After, the fibre passed by an acid hydrolysis and was treated in diferents times and temperatures. The crystals were extracted in many trials, but trail nine had the better income with 36,895% in 102 minutes and 40°C.

**Keywords:** shell of Brazil nut, cellulose nanocrystals, agro-industrial wastes

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Cadeias de celulose envolvidas por hemicelulose e lignina .....	11
<b>Figura 2</b> – Parede celular de um tecido vegetal e sua estrutura amorfa e cristalina.....	11
<b>Figura 3</b> – Estrutura simplificada da cadeia linear da celulose. ....	12
<b>Figura 4</b> – Monossacarídeos constituintes das hemiceluloses.....	13
<b>Figura 5</b> – Estrutura simplificada da lignina. ....	13
<b>Figura 6</b> – Mecanismo geral de reação encontrada no branqueamento.....	14
<b>Figura 7</b> – Tipos de tratamentos de fibras por hidrólise ácida e mecânica.....	15
<b>Figura 8</b> – <i>Bertholletia excelsa</i> Humboldt & Bonpland. ....	16
<b>Figura 9</b> – Estrutura Castanha-do-Brasil .....	16
<b>Figura 10</b> – Casca da castanha do Brasil <i>in natura</i> .....	17
<b>Figura 11</b> – Fluxograma dos processos realizados .....	18
<b>Figura 12</b> – Amostras da casca da castanha-do-Brasil .....	19
<b>Figura 13</b> – Etapa de mercerização das fibras <i>in natura</i> .....	19
<b>Figura 14</b> – Diagrama CIELAB .....	22
<b>Figura 15</b> – Etapas do processo de branqueamento.....	25
<b>Figura 16</b> – Espectro de FTIR para as amostras de casca de Castanha do Pará.....	26
<b>Figura 17</b> – Difração de raios X das fibras de Castanha do Pará .....	28
<b>Figura 18</b> – Efeitos padronizados dos fatores tempo e temperatura.....	30
<b>Figura 19</b> – Superfície de resposta e curvas de contorno para o rendimento (%) em função dos fatores tempo e temperatura avaliados no processo de extração dos nanocristais da casca de castanha do Pará.....	32

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Pré-testes de tempo e temperatura .....	20
<b>Tabela 2</b> – Matriz do planejamento composto central rotacional $2^2$ .....	24
<b>Tabela 3</b> – Variação de luminosidade.....	26
<b>Tabela 4</b> – Principais vibrações na região do FTIR observadas em fibras naturais. ....	27
<b>Tabela 5</b> – Matriz do planejamento composto central rotacional $2^2$ .....	29
<b>Tabela 6</b> – Efeitos lineares (L) e quadráticos (Q) dos fatores tempo (min), temperatura (°C) e da interação avaliados no rendimento de nanocristais de celulose.....	30
<b>Tabela 7</b> – Análise de variância para o modelo.....	31

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	9
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	10
2.1. BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA .....	10
2.1.1. Celulose .....	12
2.1.2. Hemicelulose .....	12
2.1.3 Lignina.....	13
2.2. TRATAMENTOS QUÍMICOS DE FIBRAS VEGETAIS.....	14
2.3. CASTANHA DO BRASIL ( <i>Bertholletia excelsa</i> , <i>H. B. K.</i> ).....	15
<b>3. OBJETIVOS</b> .....	17
3.1. ESPECÍFICOS .....	17
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	17
4.1. MATERIAIS .....	17
4.1.1. Casca da castanha do Brasil <i>in natura</i> .....	17
4.2. MÉTODOS .....	18
4.2.1. Preparo das amostras .....	18
4.2.2. Processo de mercerização .....	19
4.2.3. Processo de branqueamento com peróxido de hidrogênio .....	20
4.2.4. Extração de nanocristais de Celulose .....	20
4.2.5. Determinação teor percentual de umidade .....	21
4.2.6. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	23
4.2.7 Difração de raios-X .....	23
4.2.8. Planejamento experimental.....	23
4.2.9. Cálculo do rendimento.....	24
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	25
5.1. Processo de branqueamento.....	25
5.2. Extração de nanocristais de celulose .....	29
5.3. Análises estatísticas .....	30
<b>6. CONCLUSÕES</b> .....	32
<b>7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	34

## 1. INTRODUÇÃO

Atualmente diversas empresas investem em novas estratégias e modelos de desenvolvimento sustentável, visando a preservação do meio ambiente, vinculado à maximização dos lucros, buscando assim um diferencial para impulsioná-los no mercado competitivo. Os investimentos socialmente responsáveis englobam decisões com o objetivo duplo de atingir retorno financeiro e social (REZENDE et al., 2007). É necessário o planejamento e execuções de ações que levem em conta as questões ambientais, sociais e econômicas.

Uma das preocupações mundiais são os resíduos sólidos produzidos nas indústrias, pois estes causam grandes impactos ambientais. Muitos processos utilizados na indústria de alimentos produzem elevados teores de resíduos, como por exemplo: casca de castanha, palha de soja, sabugo de milho, entre outros. Uma das soluções é a utilização das fibras contidas naturalmente nesses resíduos para produção de nanocristais de celulose (CNC), que podem ser adicionados como fase em compósitos poliméricos (SIRÓ, 2010).

Os nanocristais de celulose (CNC) são domínios cristalinos isolados a partir da hidrólise de fibras, sendo altamente ordenadas. Essas estruturas também são altamente resistentes e possuem propriedades óticas, elétricas, magnéticas, condutimétricas (SAMMIR, ALLOIN e DUFRESNE, 2005).

A celulose é considerada o polímero natural mais abundante da terra, podendo sua estrutura ser usada na obtenção de nanocristais. Vários pesquisadores realizaram estudos voltados para o isolamento de nanocristais, pois este possui diversas propriedades químicas e físicas de grande valor nas áreas de nanotecnologia, engenharia e ciência dos materiais (RÂNBY, 1951; ROWLAND; ROBERTS, 1972).

O isolamento dos nanocristais ocorre principalmente pela hidrólise ácida sendo mais comumente usado o ácido sulfúrico. Esse procedimento acontece pela hidrólise da celulose nas regiões amorfas, em seguida os cristais são extraídos pelas esterificações dos grupos hidroxilas ocasionados por íons sulfato, conseqüentemente esses nanocristais são carregados negativamente (CANDANEDO; ROMAN; GRAY, 2005).

No isolamento de nanocristais, cada fibra possui uma especificidade que interfere no processo, desempenho e rendimento dos CNC, influenciando em sua morfologia, podendo ser aplicadas diferentes condições de tratamentos (CANDANEDO; ROMAN; GRAY, 2005; LIMA; BORSALI, 2004).

Uma das fontes de fibra que pode ser utilizada na extração dos cristais é a casca da castanha do pará. A castanheira pertence à família das *Lecythidaceae* do gênero *Bertholletia* e espécie *excelsa* pertencente à classe dicotiledônea. Geralmente a floração dessa planta ocorre nos meses de agosto e outubro (ENRÍQUEZ; SILVA; CABRAL, 2003). A castanheira-do-brasil é considerada um dos mais importantes agronegócios da região da Amazônia, local onde a planta é encontrada (TONINI, 2007).

A fibra extraída da casca da castanha do Pará é considerada um resíduo agroindustrial, que pode ser reaproveitada como matéria prima para novas aplicações em outros setores de diversas indústrias. A utilização de resíduos tem sido muito estudada nos últimos anos, a fim de minimizar os danos gerados ao meio ambiente, pelo descarte inadequado. Estes estudos utilizam as fibras de celulose, de diversas fontes, como cargas em matrizes poliméricas a fim de melhorar o desempenho mecânico ou as propriedades de barreira destes materiais (KHALIL et al., 2012).

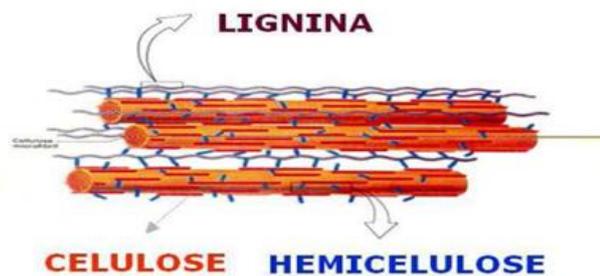
Os materiais celulósicos tem aplicação em matrizes poliméricas biodegradáveis, pois apresentam boa biodegradabilidade, baixa massa específica, de fácil obtenção (KHALIL et al., 2012). Essas matrizes lignocelulósicos contém lignina, sendo considerada uma cobertura de resina plástica.

O principal objetivo deste trabalho foi utilizar a casca de castanha-do-pará como matéria-prima para extração de nanocristais de celulose e avaliação de suas propriedades.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1. BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA**

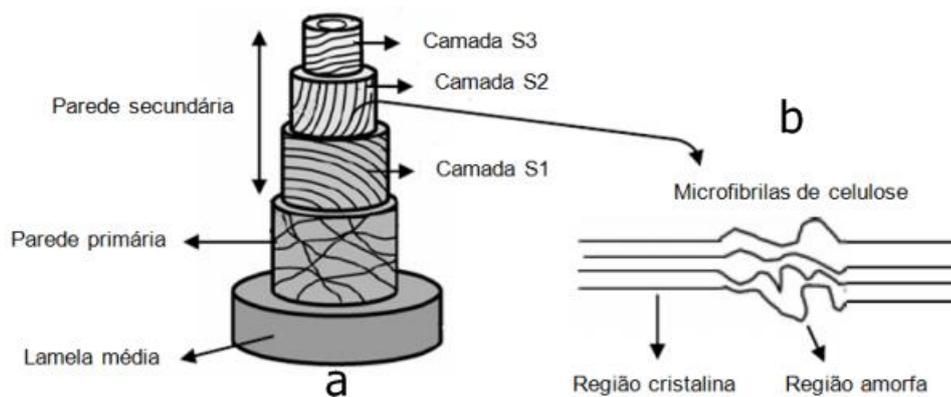
A biomassa lignocelulósica é composta principalmente por celulose, hemicelulose e lignina. A biomassa oriunda de atividades agrícolas é denominada lignocelulósica, compreendendo resíduos agroindustriais provenientes de fontes vegetais (HERNANDEZ-RAMIREZ, 1988). Segundo Silva (2010), sua composição depende de diversos fatores, como por exemplo: tipo de vegetal, condições de crescimento, parte da planta escolhida, tempo de colheita, entre outros. A Figura 1 apresenta a composição básica dos materiais lignocelulósicos.



**Figura 1** – Cadeias de celulose envolvidas por hemicelulose e lignina

**Fonte:** Pereira Jr. et al (2008)

Nas cadeias celulósicas existem sub-estruturas denominadas microfibrilas que são constituídas por miscelas originando a parede celular, esta é formada por regiões altamente ordenadas e desordenadas, conhecidas como regiões cristalinas e amorfas, respectivamente (SABET, 2013). Segundo Mesquita (2012) e Moon et al (2011), as regiões amorfas são ocasionadas por alterações no processo de cristalização, desenvolvendo má formação na estrutura, ou seja, desordem da região. A partir da biopolimerização e cristalização da celulose resultam as regiões cristalinas. A Figura 2 apresenta o esquema da parede celular de um tecido vegetal e sua estrutura amorfa e cristalina.



**Figura 2** – Parede celular de um tecido vegetal e sua estrutura amorfa e cristalina. a) Organização básica da parede celular da madeira. A parede celular é dividida em lamela média, parede primária e parede secundária. A parede secundária é dividida em camadas S1, S2 e S3; b) Esquema ilustrativo de uma das microfibrilas de celulose constituindo de regiões cristalinas e amorfas.

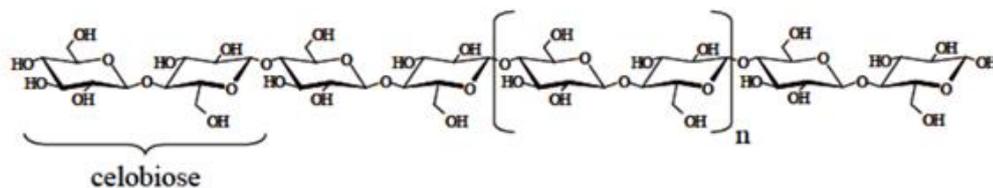
**Fonte:** Adaptado do SABET (2013)

Como pode ser observada na Figura 2, a parede celular de uma fibra vegetal é constituída de camadas. A parede secundária é subdividida em três camadas (S1, S2 e S3) onde são encontradas as microfibrilas. Na parede primária contém basicamente lignina e hemicelulose, além de celulose, pectinas e proteínas. A lamela, parte inferior, é constituída essencialmente de lignina (SABET, 2013; FENGEL; WEGENER, 1984).

### 2.1.1. Celulose

A celulose é o polímero natural mais abundante na natureza, sendo composto por um homopolissacarídeo linear formado de unidades de D-glucopirranose unidas por ligações glicosídicas  $\beta$ 1-4, rígidas e muito resistentes à hidrólise (KHALIL; BHAT; YUSRA, 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 3.



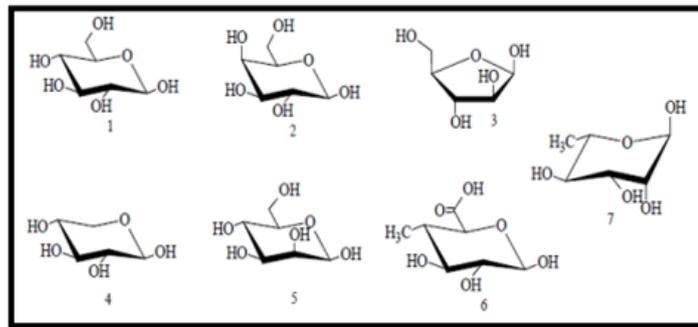
**Figura 3** – Estrutura simplificada da cadeia linear da celulose. Formada por várias unidades consecutivas de celobiose.  
**Fonte:** TÍMÁR-BALÁZSY & EASTOP (1998).

Segundo Lai (1996), o principal tipo de ligações de hidrogênio intermoleculares ocorre entre o C6-OH e o oxigênio do C3, ao longo da cadeia de celulose, formando as microfibrilas através do alinhamento das moléculas originando dessa maneira a parede celular. Devido às ligações de hidrogênio as moléculas podem formar regiões amorfas e cristalinas (BRISTOW E KOLSETH, 1986; MITRA E MUKHELJEE, 1980).

### 2.1.2. Hemicelulose

As hemiceluloses são constituídas por unidades de açúcares do grupo das hexoses, pentoses, ácidos desoxiexoses e hexourônicos. Essas macromoléculas desempenham funções de desenvolvimento e crescimento das plantas, definindo as propriedades da parede celular da celulose (FENGEL E WEGENER, 1991; LIMA E RODRIGUES, 2007).

Segundo Shleser (1994), sua estrutura é ramificada apresentando cadeias curtas, possuem estruturas amorfas e são solúveis em álcalis fortes, sendo assim, são mais suscetíveis a pré tratamentos químicos como mostra a Figura 4.

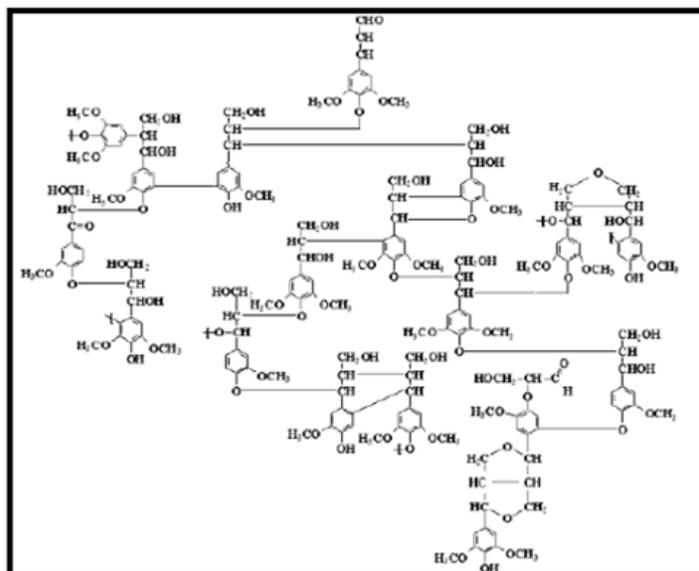


**Figura 4** – Monossacarídeos constituintes das hemiceluloses. Onde: (1) D-Glucose; (2) D-Galactose; (3) L-Arabinose; (4) D-Xilose; (5) D-Manose; (6) 4-Ometil-D-Glucurônico; (7); L-Ramnose.  
**Fonte:** SJÖSTRÖM (1999).

### 2.1.3 Lignina

A lignina atua como transportadora de água, nutrientes e metabólicos, tornando-se, conseqüentemente, responsável pela resistência mecânica dos vegetais. Além de proteger os tecidos das plantas contra o ataque de micro-organismos (FENGEL E WEGENER, 1984).

A estrutura é constituída por uniões de redes de anéis aromáticos, unidas por ligações alquil-aryl-éter. A Figura 5 apresenta a estrutura da lignina formando arranjos amorfos com ligações cruzadas entre os anéis aromáticos (ARGYROPOULOS E MENACHEM, 1997).



**Figura 5** – Estrutura simplificada da lignina.  
**Fonte:** FENGEL & WEGNER (1991)

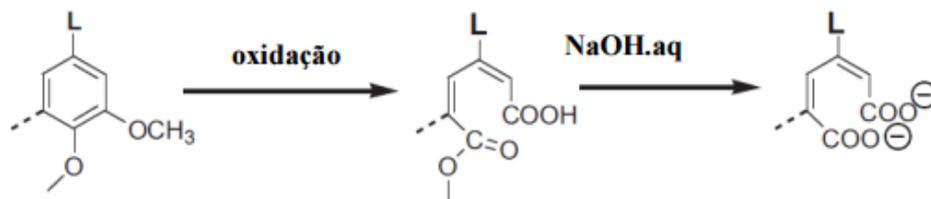
Dessa forma, as ligninas são formadas pela polimerização dos álcoois coniferílico, pcumarílico e seinapílico possuindo uma estrutura tridimensional (BRISTOW E KOLSETH, 1986; FENGEL E WEGENER, 1991).

## 2.2. TRATAMENTOS QUÍMICOS DE FIBRAS VEGETAIS

A maior problemática encontrada no uso de fibras é o comportamento final das mesmas, pois cada espécie possui particularidades como, por exemplo, sua resistência mecânica ao final do processo. Para aumentar a eficiência de transferência de tensão da matriz para as fibras podem ser realizados tratamentos químicos ou físicos na superfície das fibras. Entre os tratamentos mais utilizados se destacam os de mercerização e de acetilação (D'ALMEIDA, et al., 2005)

O método de mercerização é o tratamento alcalino com hidróxido de sódio, que consiste na quebra de ligações de hidrogênio que unem as cadeias de celulose. Ocorre a remoção da hemicelulose e da lignina, entre outros componentes (ABREU, 2011).

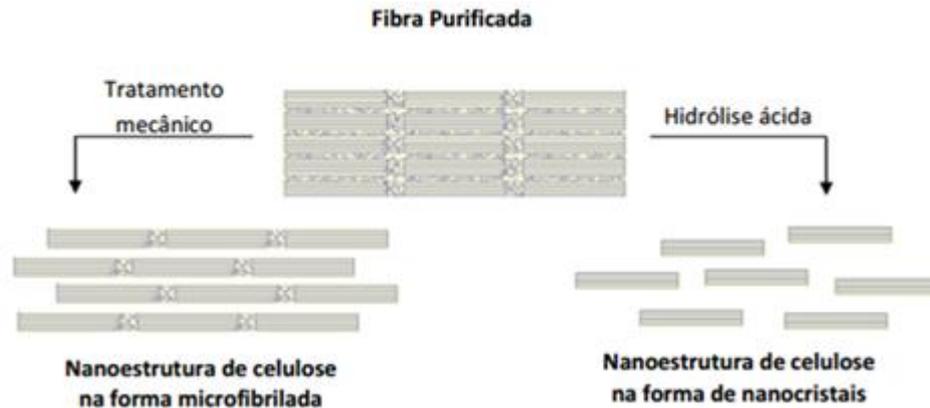
Outro tratamento importante no processo de extração de nanocristais de celulose é o branqueamento das fibras. Esse processo é utilizado para remoção ou modificação da coloração natural da fibra. O procedimento é realizado quantas vezes forem necessárias, porém as fibras devem ser degradadas o mínimo possível. Nesse tratamento ocorre a remoção da lignina (EK, GELLERSTEDT E HENRIKSSON, 2009). A Figura 6 apresenta a reação de branqueamento, que ocorre da seguinte maneira:



**Figura 6** – Mecanismo geral de reação encontrada no branqueamento.

**Fonte:** EK; GELLERSTEDT; HENRIKSSON (2009)

Segundo Sapuan (2006), a hidrólise ácida é essencial para isolar os domínios cristalinos de celulose, ou seja, os íons podem penetrar entre as cadeias de celulose nas regiões amorfas promovendo a quebra das ligações glicosídicas e isolamento de nanocristais de celulose em formato de agulhas. Esses nanocristais são formados por domínios cristalinos de celulose (SAPUAN, 2006). A Figura 7 apresenta os tipos de tratamento que pode ser realizado para extração de nanocristais de celulose.



**Figura 7** – Tipos de tratamentos de fibras por hidrólise ácida e mecânica

**Fonte:** TAIPINA (2012).

O ácido mais utilizado para extração dos nanocristais de celulose é o ácido sulfúrico, este ácido realiza a repulsão eletrostática entre os nanocristais, após a hidrólise ocorre a substituição de grupos hidroxila por grupos sulfatos (KAMEL, 2007). Os nanocristais geralmente apresentam alta resistência mecânica e rigidez, além de baixa densidade podendo ser aplicados no preparo de nanocompósitos (STURCOVA, et al 2005; SIQUEIRA et al, 2011).

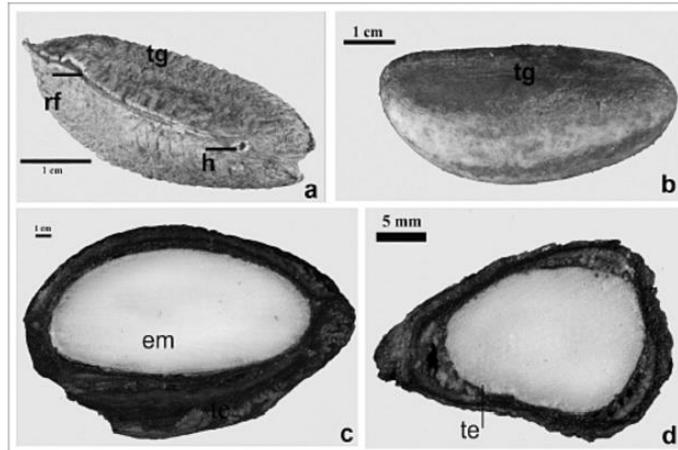
### 2.3. CASTANHA DO BRASIL (*Bertholletia excelsa*, H. B. K.)

A *Bertholletia excelsa*, mais popularmente conhecida como castanheira do Brasil, pertence à família das lecitidáceas, originária da região da Amazônia (SOUZA; MENEZES, 2004), sendo descrita por Humboldt e Bonpland em 1807. Segundo Souza (2006), possui caule liso e casca escura, é considerada uma espécie de grande porte atingindo até 50 metros de altura. Os frutos, geralmente, são exportados para outros continentes como, por exemplo, América do Norte e Europa.

A nomenclatura dessa oleaginosa varia de acordo com a região, porém em 18 de setembro de 1961 a partir do decreto lei N° 51.209 e para fins comerciais e exportação passou a ser denominada castanha-do-Brasil (BRASIL, 1961).

As sementes possuem casca rugosa e dura e suas sementes apresentam características morfológicas triangulares (MULLER, 1995). A Figura 8 apresenta o embrião e semente da castanha-do-brasil.

A partir dos embriões da castanha podem ser extraídos aproximadamente 67% de óleo claro, com algumas características importantes: ser inodoro, comestível e insípido, além de possuir elevado valor nutricional (LE COINTE, 1947).



**Figura 8** – *Bertholletia excelsa* Humboldt & Bonpland. Detalhes da semente: a) semente inteira em vista hilar; b) embrião; c) seção longitudinal do embrião conferruminado; d) seção transversal do embrião  
**Fonte:** GOELDI (2006)

O fruto dessa oleaginosa mede cerca de 20 cm de diâmetro possuindo forma capsular ou esférica. No seu interior estão presentes 12 a 24 castanhas, estas envolvem as amêndoas (ENRÍQUEZ; SILVA; CABRAL, 2003). Durante o processo de industrialização a casca torna-se um resíduo que pode gerar danos ao meio ambiente, em vista disto, a casca da castanha pode ser aproveitada através da extração de nanocristais de celulose para o desenvolvimento de nanocompósitos menos agressivos ao meio ambiente, pois esta fibra apresenta grande quantidade de celulose. A Figura 9 apresenta a estrutura da castanha-do-brasil.



**Figura 9** – Estrutura Castanha-do-Brasil  
**Fonte:** EMBRAPA (2010)

### 3. OBJETIVOS

O principal objetivo desta pesquisa é a extração de nanocristais de celulose utilizando como matéria prima a casca da castanha-do-brasil (*Bertholletia excelsa*).

#### 3.1. ESPECÍFICOS

- I. Remoção da lignina e hemicelulose através de técnicas de pré tratamento e deslignificação por meio de tratamentos térmicos, químicos e físicos;
- II. Caracterizar a fibra antes e após o processo de purificação;
- III. Avaliar os parâmetros tempo e temperatura, para extração de nanocristais de celulose da fibra da castanha do Pará;
- IV. Realizar análise de rendimento;
- V. Determinação de celulose e hemicelulose.
- VI. Análise de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Difração de Raio X (DRX).

### 4. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 4.1. MATERIAIS

##### 4.1.1. Casca da castanha do Brasil *in natura*

Foram utilizadas cascas da castanha do Brasil (*Bertholletia excelsa*), podendo ser observadas na Figura 10. Essas cascas foram cedidas pela Universidade Federal da Grande Dourados- UFGD.

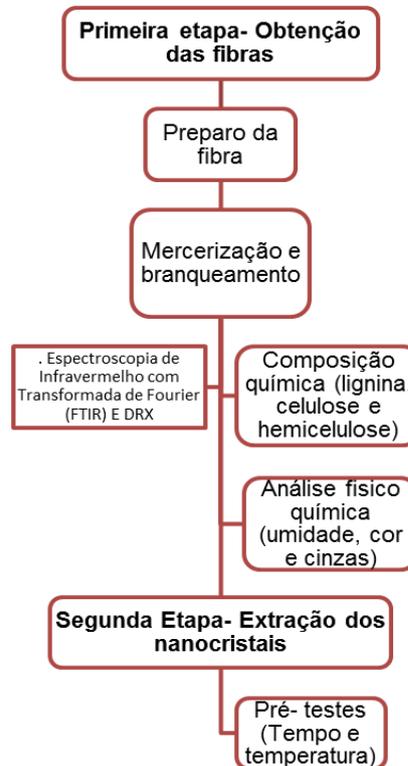


**Figura 10** – Casca da castanha do Brasil *in natura*

**Fonte:** Elaborado pela autora

## 4.2. MÉTODOS

A Figura 11 apresenta o fluxograma de forma sucinta das duas etapas realizadas durante a pesquisa. As fibras utilizadas foram obtidas da casca da castanha-do-brasil (*Bertholletia excelsa*).



**Figura 11** – Fluxograma dos processos realizados

**Fonte:** Elaborado pela autora

### 4.2.1. Preparo das amostras

Inicialmente, realizou-se a limpeza da casca da castanha-do-brasil pra retirar as sujeiras superficiais. Logo após, as amostras foram trituradas em um moinho de facas e peneiradas em uma peneira de 40 mesh. Posteriormente as fibras foram armazenadas a temperatura ambiente em embalagens plásticas. A Figura 12 apresenta as amostras antes e após serem moídas.



**Figura 12** – Amostras da casca da castanha-do-Brasil. 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 por meio da imersão das fibras *in natura* em solução de hidróxido de sódio (NaOH) a 5 (m/m) na proporção de 1 g de fibra para cada 20 mL de solução, submetendo a agitação constante de aproximadamente 150 rpm durante um período de 4 horas à temperatura ambiente. A Figura 13 apresenta essa etapa de mercerização das fibras da casca da castanha.



**Figura 13** – Etapa de mercerização das fibras *in natura*

**Fonte:** Elaborado pela autora

Logo após esse período, as amostras foram lavadas em água corrente até atingirem pH neutro, posteriormente secou-as em estufa de circulação de ar por 24 horas à 50°C. 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.

#### 4.2.3. Processo de branqueamento com peróxido de hidrogênio

Inicialmente foi adicionado em um béquer 100 mL de hidróxido de sódio (NaOH) (5 m/m) e 50 mL (v/v) de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 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%) e 100 mL de peróxido, 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.

#### 4.2.4. Extração de nanocristais de Celulose

A extração foi por hidrólise ácida com 120 mL de solução de ácido sulfúrico 60% (m/m) agitando e aquecendo constantemente seguindo os parâmetros da Tabela 1. Após atingir a temperatura desejada adicionou-se 6 g de fibra branqueada cronometrando o tempo, ou seja, a cada 30 minutos retirou-se uma alíquota de 40 mL, desligando a cada etapa o agitador.

Depois de retirada a alíquota, adicionou-se a mesma quantidade de água gelada, para interromper a reação química, a solução foi colocada em tubos de ensaio e centrifugada por 10 minutos. Após esse tempo, as amostras foram depositadas em béqueres e passaram em seguida pelo ultrassom por 10 minutos. Essas sequências de procedimentos foram realizadas diversas vezes até extração dos cristais.

**Tabela 1** – Pré-testes de tempo e temperatura

<b>Ensaio</b>	<b>Tempo (min)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>
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

Foram realizados pré-testes de tempos e temperaturas para as amostras da casca da castanha-do-brasil, para avaliar qual o melhor parâmetro para extração dos nanocristais de celulose.

Após esse procedimento 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 aproximadamente uma semana.

#### 4.2.5. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

##### 4.2.5. Determinação teor percentual de umidade

O teor de lignina, celulose e compostos inorgânicos das fibras foi quantificado de acordo com as normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz (1985). A análise de umidade foi realizada a fim de verificar a quantidade de água presente no alimento sendo determinado pelo método de secagem com circulação de ar, por perda de peso, em estufa a 105°C por 24 horas. Logo após realizou-se a determinação da umidade das fibras, conforme a Equação 1:

$$TU\% = \frac{P_i - P_f}{P_i} \times 100 \quad \text{Equação 1.}$$

Onde:

TU% = teor de umidade percentual;

P<sub>i</sub> = peso inicial da amostra (g);

P<sub>f</sub> = peso final da amostra (g);

##### 4.2.5.2. Determinação do teor de cinzas, celulose e lignina

A fibra bruta foi determinada pelo método de Silva e Queiroz (1981), onde as amostras foram pesadas em saquinhos de TNT em seguida imersos em solução de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> -1N) (FDA), a fração solúvel continha hemicelulose e a insolúvel celulose e lignina. O resíduo do FDA, foi tratado com permanganato de potássio (KMnO<sub>4</sub>) e estimou-se o teor de lignina, posteriormente removeu-se o ácido e calculou-se o teor de celulose. As fibras em seguida foram queimadas em mufla, para a obtenção do valor de cinzas. A equação 2 apresenta o cálculo para determinação do teor de celulose e a equação 3 é a expressão matemática para quantificar o teor de lignina insolúvel.

$$\frac{MCC - MF}{MA} \times 100 = TC\% \quad \text{Equação 2.}$$

$$\left(\frac{MCL - MC}{MA} \times 100\right) - TC\% = TLI\% \quad \text{Equação 3.}$$

Na qual:

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

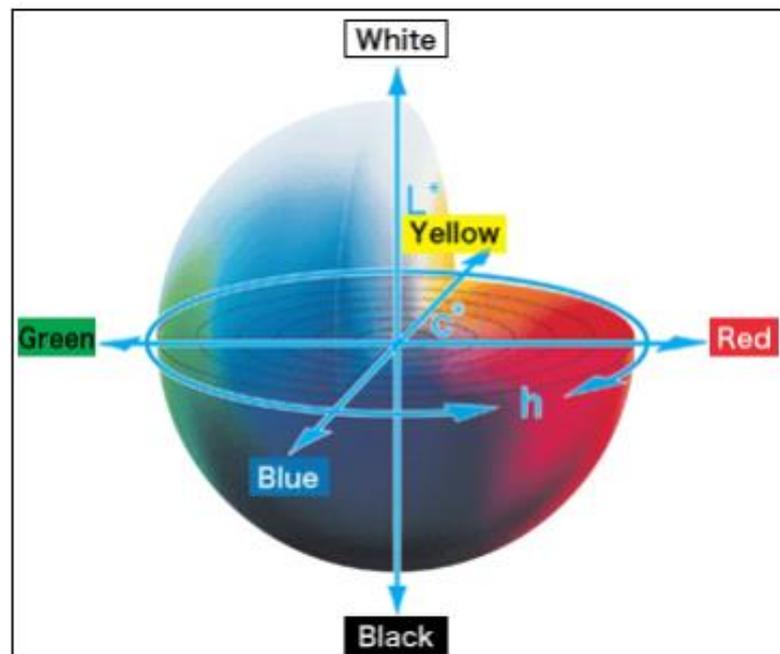
MA: massa da amostra (g);

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

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

A partir desses dados foi possível calcular o teor de cinzas (TC%) e o teor de lignina presente na amostra (TLI%).

A análise colorimétrica foi realizada expondo a superfície de contato da fibra *in natura* e branqueada a um colorímetro Hunterlab, a fim de comparar a variação de luminosidade (L) das amostras, podendo variar de preto (L\*=0) até branco (L\*=100). A partir da Figura 14 é possível observar o conceito da variação de luminosidade.



**Figura 14** – Diagrama CIELAB  
**Fonte:** MINOLTA, 2009

Neste trabalho analisou-se somente o parâmetro L, pois foi necessário verificar a variação cor da fibra *in natura* e branqueada.

#### 4.2.6. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

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

Através dessa técnica é possível avaliar e caracterizar domínios nos compósitos, além das interações químicas entre os componentes das misturas físicas. Portanto, por meio da identificação dos grupos funcionais é possível caracterizar a estrutura molecular do polímero e através do deslocamento de bandas de absorção pode-se caracterizar interações intra e intermoleculares existentes nas amostras.

#### 4.2.7 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). Realizou-se as análises em 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  $2\theta$  entre 5 e  $50^\circ$ . Posteriormente avaliado o grau de cristalinidade dos componentes das fibras *in natura* e branqueadas.

Através dos resultados foi possível calcular o índice de cristalinidade da fibra, a Equação 4 fornece a expressão matemática necessária para esse cálculo. Esse resultado é um valor aproximado de cristalinidade (TOMAZ *et al.*, 1994).

$$I_c = \frac{I_{(002)} - I_{(am)}}{I_{(002)}} \times 100 \quad \text{Equação 4}$$

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  $2\theta = 18^\circ$ .

#### 4.2.8. Planejamento experimental

Após realizar os pré-testes, apresentados na Tabela 1, verificou-se que em alguns ensaios houve a extração de nanocristais, por isso realizou-se o planejamento experimental com o valor de  $\alpha = (2^n)^{1/4} = (22)^{1/4} = 1,41$ ; no qual n é o número de fatores, no caso igual a 2.

A Tabela 2 apresenta os 11 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 da castanha-do-brasil.

**Tabela 2** – Matriz do planejamento composto central rotacional  $2^2$

Ensaio	Variáveis codificadas		Variáveis com valores reais	
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	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	-1,41	0	18	40
9	+1,41	0	102	40
10	0	-1,41	60	26
11	0	+1,41	60	54

Fonte: Elaborado pela autora

Todos esses ensaios foram realizados individualmente, verificando ao final do processo se houve a extração dos nanocristais, a fim de quantificar o maior rendimento entre os experimentos.

#### 4.2.9. Cálculo do rendimento

Foi calculado o rendimento em relação a quantidade de nanocristais obtidos, sendo considerada a relação entre a massa da fonte de celulose antes da hidrólise e a massa do material obtido.

Mediu-se o volume de cada ensaio, em seguida retirou-se uma alíquota de 20 mL colocando-as em placas de petri, posteriormente foram secas em estufa à 50°C por 24 horas. Pesou-se novamente as placas e realizou o cálculo por diferença. A equação 5 apresenta os cálculos necessários para analisar o rendimento dos CNCs.

$$\text{Rend (\%)} = \frac{As \times Vc}{fi \times Va} \times 100 \quad \text{Equação 5}$$

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)

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

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. Processo de branqueamento

A determinação de lignina e a análise colorimétrica foram analisadas a fim de comparar a eficiência do processo de branqueamento da fibra da casca da castanha. A remoção de componentes presentes naturalmente na fibra (lignina, celulose, hemicelulose, entre outros) é essencial para garantir a eficácia da hidrólise ácida realizada posteriormente, estes componentes atuam como uma barreira que dificulta a difusão do ácido até as regiões amorfas da celulose.

Os resultados obtidos da etapa de branqueamento foram satisfatórios, pois após esse processo, a coloração apresentou variação visual, inicialmente castanho escuro para o branco, como mostra a Figura 15.



**Figura 15** – Etapas do processo de branqueamento. 1- Casca da castanha do Brasil; 2- Fibras trituradas *in natura*; 3- Fibras mercerizadas; 4- Fibras branqueadas.

**Fonte:** Elaborado pela autora

Segundo Benini (2011), as fibras lignocelulósicas são compostas principalmente de celulose, lignina e hemicelulose, além de cinzas, ceras e extrativos. As fibras apresentam especificidade com relação a cada um desses componentes variando de acordo com a espécie, assim como o tipo de solo e maturação, entre outros.

A análise colorimétrica foi realizada para comparar as amostras *in natura* e branqueada verificando a variação de luminosidade (L) das amostras, a qual pode variar de preto ( $L^*=0$ ) até branco ( $L^*=100$ ). A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos da variação de luminosidade, por meio da análise colorimétrica, porcentagem de celulose e hemicelulose da casca da castanha *in natura* e branqueada.

**Tabela 3** – Variação de luminosidade

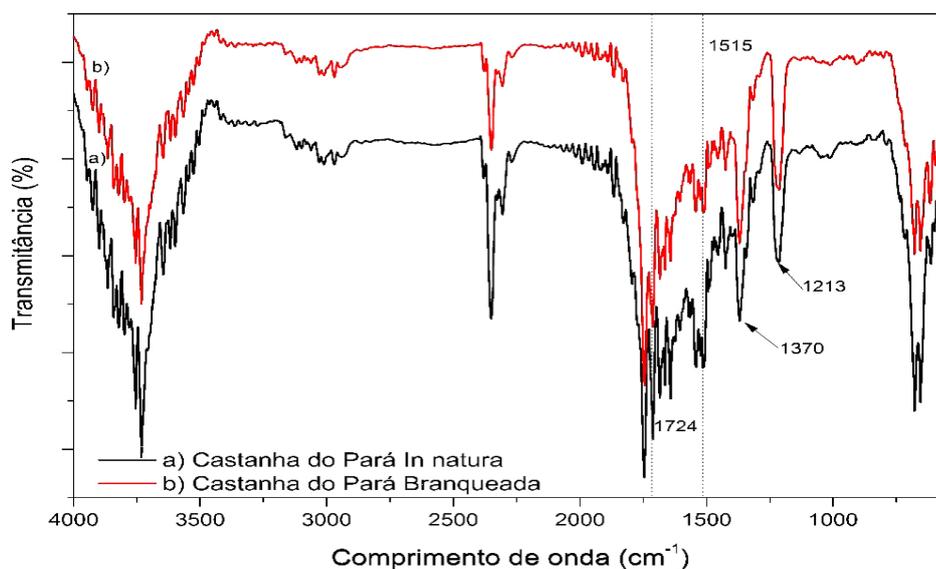
Casca da castanha	Varição de L*	Celulose (%)	Lignina
<i>In natura</i>	34,52	80,00	18,00
Branqueada	80,12	82,00	17,00

**Fonte:** Elaborado pela autora

Como mostra a Tabela 3, a casca da castanha do Brasil apresentou ótimos resultados no processo de branqueamento, a luminosidade da fibra *in natura* foi de 34,52 e da fibra branqueada de 80,12.

A fibra *in natura* da casca da castanha apresentou percentuais de 80% de celulose e 18% de lignina. Após o processo de branqueamento foi possível observar o aumento da celulose e redução de lignina, apresentou 82% de celulose e 17% de lignina, indicando que o tratamento é eficaz. Segundo Silva et al (2009), os tratamentos prévios de mercerização e branqueamento removem alguns constituintes das fibras lignocelulósicas o que proporciona o isolamento das fibras de celulose.

Com relação a distribuição dos grupos funcionais, a estrutura química da lignina, hemicelulose e celulose são parecidas como apresentados nas Figuras 16. A partir das análises de espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) verifica-se a redução da intensidade de sinais dessas estruturas identificando se houveram modificação após o processo de branqueamento. A Figura 15 apresenta o gráfico obtido a partir da análise de FTIR, comparando as fibras *in natura* e branqueadas.

**Figura 16** – Espectro de FTIR para as amostras de casca de Castanha do Pará

**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 16. Os comparativos das bandas são correlacionados com a Tabela 4. A ênfase nas bandas de 1800 e 550  $\text{cm}^{-1}$ , se deve as faixas compreendidas pelos grupos funcionais característicos da celulose, hemicelulose e lignina e suas unidades de repetição.

**Tabela 4** – Principais vibrações na região do FTIR observadas em fibras naturais.

Número de onda (cm-1)	Vibrações e origem
670	C-OH ligação fora do plano – Celulose;
895	Ligações glicosídicas simétricas – Polissacarídeos;
1162	C-O-C estiramento assimétrico – Celulose e hemicelulose;
1240	C-O grupo aril – Lignina;
1335	C-O anel aromático – Celulose;
1505	C=C estiramento simétrico aromático – Lignina;
1650-1630	OH (água) – Água;
1732	C=O estiramento Xilanas Hemicelulose;
2850	CH <sub>2</sub> estiramento simétrico – Gorduras;
2885	C-H estiramento simétrico – Polissacarídeos;

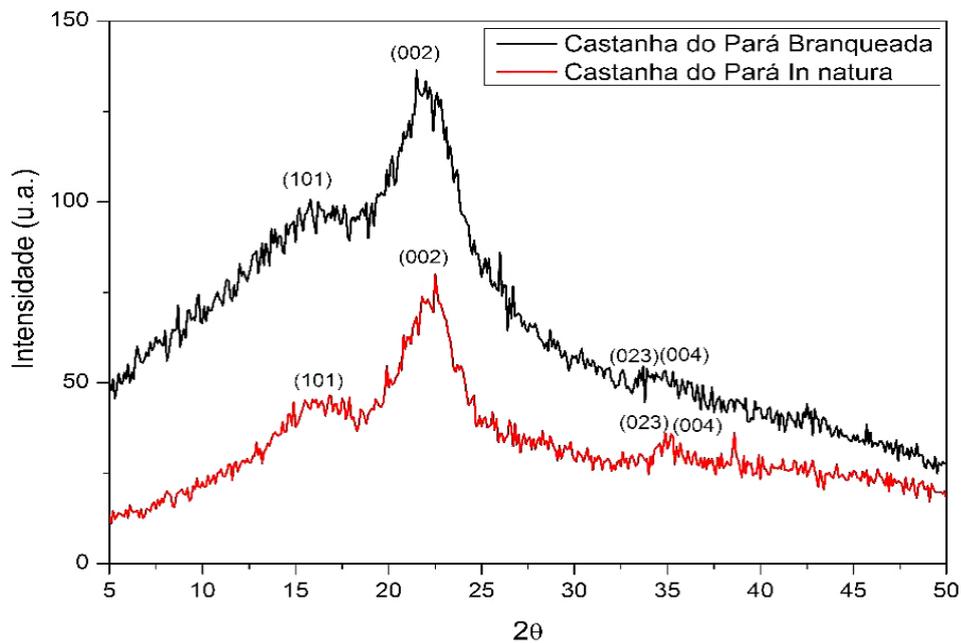
Fonte: (LE TROEDEC *et al.*, 2008).

Comparando o gráfico da Figura 16 com a Tabela 4, observou-se que houve redução de alguns componentes após o branqueamento. A banda em torno de 1720-1730  $\text{cm}^{-1}$  pode ser associada a ligações C=O, presentes na hemicelulose e lignina, ou as ligações éster dos grupos carboxílicos. Enquanto a banda em 1235  $\text{cm}^{-1}$ , pode ser atribuída à C-O, ligados a grupos aromáticos, dessa forma, verificou-se que ocorreu a diminuição de intensidade desses sinais, e portanto correlaciona-se com a diminuição de lignina e hemicelulose.

A amostra da casca da castanha apresenta uma banda em torno de 1515  $\text{cm}^{-1}$ , relacionado com as ligações C=C presentes nos anéis aromáticos, e também presentes na lignina. Como observado na Figura 16, 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).

Foram observados em fibras de macaúba branqueada resultados semelhantes a casca da castanha-do-brasil, na banda de 1600  $\text{cm}^{-1}$  verificou-se uma diminuição dos picos, o que indicou a remoção de lignina. Porém, nesse estudo, essa banda ainda permaneceu na amostra, o que representa lignina residual que posteriormente pôde ser removida pela hidrólise ácida na extração dos CNCs (MANOEL *et al.*, 2017).

Os difratogramas de DRX das fibras da casca da castanha-do-brasil nas condições *in natura* e branqueadas está apresentada no gráfico da Figura 17.



**Figura 17** – Difração de raios X das fibras de Castanha do Pará  
**Fonte:** Elaborado pela autora

Segundo o Gráfico 17, o pico mais intenso ocorre aproximadamente  $20,5^\circ$ . Os ângulos referentes a mínima intensidade registrada pela região amorfa ficaram situados entre  $20^\circ \leq 2\theta \leq 22^\circ$  (SIQUEIRA et al., 2010; PÉREZ et al., 2013; SEBÈ et al., 2012). O pico em  $2\theta$  igual a  $16^\circ$  corresponde ao plano cristalográfico (101) e os picos em  $2\theta$  igual a  $22^\circ$  e  $34^\circ$  correspondem aos planos (002), (023) ou (004), respectivamente (SPINACE et al., 2009).

Correlacionando a fibra tratada com a *in natura*, os picos cristalinos foram mais acentuados e intensos na fibra tratada, como consequência da remoção de domínios amorfos (hemicelulose e lignina) aumentando consequentemente sua cristalinidade. Segundo Le Troedec et al. (2008), à celulose nativa denominada celulose I é correspondente ao plano cristalográfico (002).

Para as fibras do mesocarpo do dendê o processo de mercerização aplicada nas fibras naturais não foi forte o suficiente para transformar os polimorfos de celulose tipo I em II, por isso não foi observado pico referente a celulose tipo II ( $12,5^\circ$  e pico duplo em  $22^\circ\text{C}$ ) (SOUZA, 2014). Inicialmente a fibra *in natura* possuía uma porcentagem de cristalinidade de 62% e após o branqueamento 89,86%, ou seja, houve um aumento de 30% 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%). Benini (2011) estudou as fibras de casca de coco verde e bagaço de cana de açúcar, para aplicação em compósitos, após a realização de tratamento químico de mercerização e branqueamento, sobre outras condições, constatou que as fibras de coco apresentaram um aumento de 14% no índice de cristalinidade quando mercerizadas e de 38% quando branqueadas, para as fibras de bagaço, o aumento da cristalinidade foi de 11% para mercerizadas e 23% para as branqueadas.

## 5.2. Extração de nanocristais de celulose

Para a extração de nanocristais de celulose realizou-se inicialmente alguns pré-testes como apresentado na Tabela 1. Observou-se que houve extração nas amostras de temperatura 40°C/60min, com concentração de 0,10 mg/mL ( $\pm 0,03$ ), para 40°C/90min, a concentração foi de 0,11 mg/mL ( $\pm 0,02$ ). Houve também extração na temperatura de 50°C para todos os tempos analisados (30, 60 e 90 minutos), resultando nas seguintes concentrações: 0,14 mg/mL ( $\pm 0,04$ ), 0,09 mg/mL ( $\pm 0,04$ ) e 0,14 mg/mL ( $\pm 0,04$ ).

A partir desse plano inicial, foram realizados cálculos estatísticos com o intuito de verificar o tempo e temperatura ideais para extração de nanocristais. Realizou-se então, 11 experimentos expressos na tabela 2. Após a etapa de extração, verificou-se que houve extração nos ensaios 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 e 11. A temperatura e tempo que mais obteve rendimento foi o ensaio 9 (40°C/102min) como mostra a Tabela 5.

**Tabela 5** – Matriz do planejamento composto central rotacional 2<sup>2</sup>

Ensaio	Variáveis codificadas		Variáveis com valores reais		
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Rendimento (%)
1	-1	-1	30	30	0,0000
2	1	-1	90	30	0,0000
3	-1	1	30	50	34,1567
4	1	1	90	50	36,7956
5	0	0	60	40	15,2889
6	0	0	60	40	21,4439
7	0	0	60	40	23,1124
8	-1,41	0	18	40	8,9236
9	+1,41	0	102	40	36,8950
10	0	-1,41	60	26	0,0000
11	0	+1,41	60	54	8,86

**Fonte:** Elaborado pela autora

Portanto, o tratamento mais eficiente na extração de nanocristais de celulose da casca da castanha do Brasil foi o ensaio 9, com um rendimento de 36,895%. O valor encontrado está acima do valor relatado por Bondeson e colaboradores (2006), que obtiveram valor de 30% para o isolamento de nanocristais celulose microcristalina por meio da hidrólise ácida.

### 5.3. Análises estatísticas

Na condição do ponto central foi obtido valor médio de rendimento do processo igual a  $19,95 \pm 4,12$  %, com coeficiente de variação (cv) igual a 20,66%. A Tabela 6 apresenta os resultados dos efeitos lineares e quadráticos para os fatores tempo e temperatura.

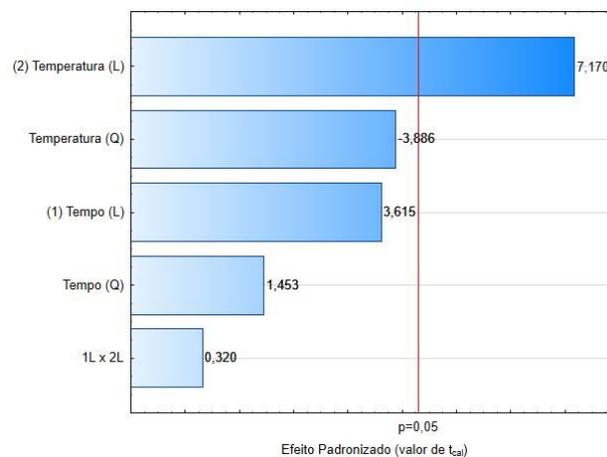
**Tabela 6** – Efeitos lineares (L) e quadráticos (Q) dos fatores tempo (min), temperatura (°C) e da interação avaliados no rendimento de nanocristais de celulose

Fatores	Efeitos	Erro padrão	Tcal	p-valor	-95%	95%
<b>Média</b>	19,93	2,38	8,38	0,02*	9,7	30,17
<b>Tempo (L)</b>	19,93	2,92	3,61	0,07	-2	23,11
<b>Tempo (Q)</b>	19,93	3,48	1,45	0,28	-9,92	20,04
<b>Temperatura (L)</b>	19,93	2,92	7,17	0,019	8,37	33,48
<b>Temperatura (Q)</b>	19,93	3,48	-3,88	0,06	-28,51	1,452
<b>Tempo x Temp</b>	19,93	4,12	0,32	0,78	-16,41	19,05

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

Fonte: Elaborado pela autora

A Figura 18 apresenta os resultados obtidos a partir da análise do efeito de Pareto para as variáveis tempo (min) e temperatura (°C).



**Figura 18** – Efeitos padronizados dos fatores tempo e temperatura. Ambos avaliados no processo de extração dos nanocristais da casca de castanha-do-brasil  
Fonte: Elaborado pela autora

Observou-se apenas o efeito positivo e significativo do fator temperatura no processo, dessa forma quando a temperatura do processo foi maior obtiveram-se maiores valores para o rendimento de nanocristais.

**Modelo matemático:** os efeitos dos fatores temperatura (Q) e tempo (L) não foram significativos ao nível de 5%, porém devido ao valor de p ter sido próximo ao nível adotado, os coeficientes foram considerados na modelagem da variável rendimento. Na equação a 6 é apresentado o modelo com os coeficientes de regressão para a resposta rendimento a partir da matriz com os valores codificados das variáveis independentes.

$$\text{Rend (\%)} = 22,30 + 5,27 x_1 + 10,46 x_2 - 7,50 x_2^2 \quad \text{Equação 6.}$$

No qual:

$x_1$  = tempo

$x_2$  = temperatura

A Tabela 7 apresenta a análise de variância para o modelo analisado, expressando os valores da regressão linear e a falta de ajuste.

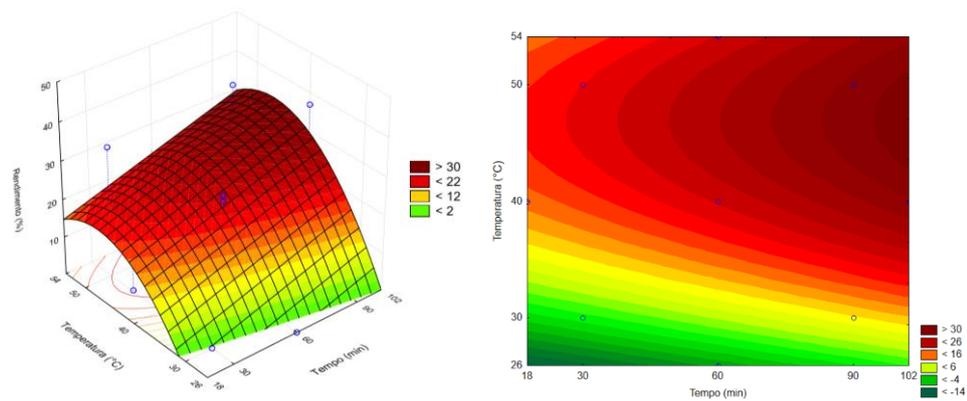
**Tabela 7** – Análise de variância para o modelo

Fonte de variação	Soma Quadrática	Graus de liberdade	Quadrado Médio	F <sub>cal</sub>	F <sub>tab</sub>	F <sub>cal</sub> /F <sub>tab</sub>
Regressão	1.439,48	4	304,38	1,98	4,39	0,45
Resíduo	700,86	6	153,81	-	-	-
Falta de ajuste	666,90	1	888,88	130,88	9,28	14,10
Erro Puro	33,96	5	6,79	-	-	-
<b>Total</b>	<b>2.140,34</b>	<b>10</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>

R<sup>2</sup>: coeficiente de determinação ajustado igual a **0,6725**; F<sub>cal</sub>: valor calculado; \*Significativo, ao nível de 5%, pelo do teste F; ns: não significativo;

**Fonte:** Fornecido pela autora

Como o modelo apresentou regressão não significativa (valor de F<sub>cal</sub>/F<sub>tab</sub> é menor que 1) com a falta de ajuste significativa (valor de F<sub>cal</sub>/F<sub>tab</sub>: 14,10, ou seja, maior que 4 ) ele não é indicado para representar o comportamento da variável rendimento, dentro do o intervalo de variação avaliado dos fatores temperatura e tempo. Este resultado também é evidenciado na Figura 18 onde são observados os valores preditos pelo modelo e o observado na execução do experimento. Porém, a título didático e visando demonstrar o efeito significativo da variável temperatura no processo, apresenta-se na figura a superfície de resposta e curvas de contorno para a variável rendimento.



**Figura 19** – Superfície de resposta e curvas de contorno para o rendimento (%) em função dos fatores tempo e temperatura avaliados no processo de extração dos nanocristais da casca de castanha do Pará  
**Fonte:** Fornecido pela autora

Portanto, através da superfície de resposta pode-se observar que a temperatura ideal para extração de CNC está na faixa de 40°C a 50°C no tempo de aproximadamente 100 minutos. Na prática verificou-se que com o aumento da temperatura ocorrida a degradação da fibra impossibilitando a extração dos cristais. Sendo assim, o tempo e a temperatura são de extrema importância para avaliação dos parâmetros de extração, ou seja, sua influencia na prática é significativa.

## 6. CONCLUSÕES

A casca da castanha do Brasil apresentou resultados promissores. Após a etapa de branqueamento houve a redução da lignina e hemicelulose e aumento da celulose, indicando a eficácia do tratamento, tendo por intuito remover alguns componentes estruturais da fibra ampliando a exposição da celulose para posterior extração de nanocristais. As análises de FTIF e difração de raio X evidenciam os resultados de modificações na fibra.

O processo de extração de nanocristais foi eficiente em quase todas as temperaturas testadas, porém o ensaio de maior concentração de cristais foi a de 40°C por 102 minutos. Portanto, a casca da castanha do Brasil é uma grande fonte para extração de nanocristais que posteriormente podem ser aplicados em coberturas e filmes como material de reforço.

A análise estatística revelou que o modelo matemático ao nível de 5% de significância não é indicado para representar o comportamento da variável rendimento. Porém, na prática e na superfície de resposta, verifica-se uma tendência nos fatores tempo e temperatura. Dessa maneira, foi possível determinar a melhor faixa de extração dos CNCs da casca da castanha-

do-brasil, sendo mais indicado temperaturas em torno de 40°C a 50°C durante aproximadamente 100 min.

Sendo assim, através da técnica de extração é possível reduzir os danos gerados ao meio ambiente pelo descarte inadequado desse material, investindo assim no desenvolvimento sustentável do país, aliado ao investimento de novas tecnologias que impulsionam no mercado competitivo.

## 7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, A. L. *Modificação química de resíduo lignocelulósico para preparação de compósito*. 110 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, 2011
- ARGYROPOULOS D. S. & MENACHEM S. B. *Lignin. Advances in Biochemical Engineering Biotechnology*, v. 57, p. 127-158, 1997
- BENINI, K. C. C. D. C. *Desenvolvimento e caracterização de compósitos poliméricos reforçados com fibras lignocelulósicas: HIPS/fibra de casca do coco verde e bagaço de cana de açúcar*. 2011.
- BONDESON, D.; MATHEW, A.; OKSMAN, K. *Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis. Cellulose*, v. 13, n. 2, p. 171-180, 2006. ISSN 0969-0239.
- BRASIL, Ministério da Agricultura Diário Oficial da União. Decreto - lei n. 51.209 de 1961. *Decreto que determina a alteração da denominação de “castanha-do-pará” para “Castanha-do-Brasil”*. Diário Oficial. Brasília, DF. Março de 1961.
- BRISTOW, J. A. & KOLSETH, P. (1986) *Paper Structure and Properties, International Fiber Science and Technology Series*, v. 8, Marcel Dekker, Inc., New York.
- CANDANEDO, B. S., ROMAN, M., GRAY, D. G. *Effect of reaction conditions on the properties and behavior of wood cellulose nanocrystal suspensions. Biomacromolecules*, 6, 1048-1054, 2005.
- D’ALMEIDA, J. R. M.; D’ALMEIDA, A. L. F. S.; CALADO, V.; BARRETO, D. W. *Acetilação de fibra de bucha (Luffa cylindrica)*. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 15, n. 1, p. 59-62, 2005.
- EK, M.; GELLERSTEDT, G.; HENRIKSSON, G. (Ed.). *Pulping chemistry and technology*. (Vol. 2) Walter de Gruyter, 2009.
- EMBRAPA. Agência de Informação Embrapa. Castanha-do-Brasil (2010). Disponível em:<<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/47749/1/folder-castanhadobrasil.pdf>>.
- Acesso em: 06 de março de 2018.
- ENRÍQUEZ, G.; SILVA, M. A.; CABRAL, E. *Biodiversidade da Amazônia: uso de potencialidades dos mais importantes produtos naturais do Pará*. Belém: NUMA/UFPA, 2003.
- FENGEL, D., WEGENER, G. (1991) *Wood and cellulosic chemistry*. New York :Waster & Grugter, 1991. 189-200 p.

- FENGEL, D., WEGENER, G. *Wood, chemistry, ultrastructure, reactions*. New York :Waster & Grugter, 1984. 613p.
- GOELDI, E. *Bertholletia excelsa Bertholletia excelsa Humboldt & Humboldt & Bonpland (Lecythidaceae): aspectos morfológicos do fruto, da semente e da plântula*. Ciências Naturais, Belém, v. 1, n. 2, p. 103-112, 2006.
- HERNANDEZ-RAMIREZ, J. *Handbook of sugar cane derivatives*. México: ICIDCA; GEPLACEA; UNDP, 1988. 239p.
- 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.
- KAMEL, S. *Nanotechnology and its applications in lignocellulosic composites: A Mini Review*. *eXPRESS Polymer Letters*, v.1, n.9, p. 546–575, 2007.
- KHALIL, H. P. S. A.; BHAT, A. H.; YUSRA, A. F. I. *Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review*. *Carbohydrate Polymers*, 87, 2012. 963– 979.
- LAI, Y. Z. (1996) *Reactivity and accessibility of cellulose, hemicelluloses, and lignins*. In: HON, D. N. S., SHIRAIISHI, N. (Ed.). *Chemical modification of lignocellulosic materials*. New York; M. Dekker, p. 35-96.
- LE COINTE, P. 1947. *Amazônia Brasileira: árvores e Plantas Úteis*. 2. ed. [S.l.]: Companhia Editora Nacional. v. 3. 506 p.
- LE TROEDEC, M. *et al.* Influence of various chemical treatments on the composition and structure of hemp fibres. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 39, n. 3, p. 514-522, 2008. ISSN 1359-835X.
- LIMA, A. O. S. RODRIGUES, A. L. *Sacarificação de resíduos celulósicos com bactérias recombinantes como estratégia para redução do efeito estufa*, *Revista de ciências ambientais*, v. 1, n. 2, p. 5-18, 2007.
- LIMA, M. M. S., BORSALI, R. (2004). *Rodlike cellulose Microcrystals: Structure, Properties, and Applications*. *Macromol. Rapid Comm.*, 25, 771-787.
- MANOEL, A. F. CLARO, P. I. C. GALVANI, F. MATTOSO, L. H. C. MARCONCINI, G. L. MANTOVANI, G. L. Avaliação do processo de branqueamento de fibras de macaúba para obtenção de nanocristais de celulose e nanocompósitos poliméricos. São Carlos/SP: EMBRAPA Instrumentação, 2017.
- MESQUITA, J. P. *Nanocristais de celulose para preparação de bionanocompósitos com quitosana e carbonos nanoestruturados para aplicações tecnológicas e ambientais*. Tese (Doutorado em Química)- Departamento de Química, UFMG, Belo Horizonte, Brasil, 2012.

- MINOLTA, K. Precise color communication: color control from perception to Instrumentation. Japan: Minolta Co. Ltd., 2009.
- MITRA, G. B. & MUKHELJEE, E. P. S. *X-ray diffraction study of fibrous polymers. Degree of paracrystallinity- a new parameter for characterizing fibrous polymers*. Polymer, v. 21, n.12, p.1403, 1980.
- MOON, R. J., MARTINI, A., NAIRN, J., SIMONSEN, J., YOUNGBLOOD, J. (2011). *Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites*. Chem. Soc. Rev., 40, 3941- 3994.
- MÜLLER, C. H. 1995. *A cultura da castanha-do-brasil*. Brasília: EMBRAPA-SPI. 65 p. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro de Pesquisa Agroflorestal da Amazônia Oriental. (Coleção Plantar, 23).
- PEREIRA JR., N. (2008) *Biomass of lignocellulosic composition for fuel ethanol production within the context of biorefinery. In. series on biotechnology*. Ed. Nei Pereira Jr. Amiga Digital. Escola de Química/UFRJ. ISBN 978-85- 903967-3-4.
- PÉREZ, E. E.; BRAS, J.; DUCREUT, V.; GUINAULT, A; DUFRESNE, A.; DOMENEK, S. Influence of chemical surface modification of cellulose nanowhiskers on thermal, mechanical, and barrier properties of poly (lactide) based bionanocomposites. European Polymer Journal, v. 49, p. 3144-3154, 2013.
- RÂNBY, B. G. (1951) *The colloidal properties of cellulose micelles, Discussions of the Faraday Society*, 11, 158-164
- REZENDE, I. A. C. et al. Um estudo sobre o desempenho financeiro do Índice BOVESPA de Sustentabilidade Empresarial. In: Encontro da ANPAD, 31, 2007, Rio de Janeiro. Anais... Rio de Janeiro, 2007.
- 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. CarbohydratePolymers. v.81, p. 83–92, 2010.
- ROWLAND, D. P., ROBERTS, E. J. (1972). *The nature of accessible surfaces in the microstructure of cotton cellulose*. J. Polym. Sci., 10, 2447-2461
- SABET, S. S. *Shear Rhology of cellulose Nanocrystals (CNC) Aqueous Suspensions*. Tese (Doutorado em Química e Engenharia Bioquímica)- University of British Columbia, Vancouver, Canada 2013.

- SAMMIR, M. A. S. A.; ALLOIN, F.; DUFRESNE, A. Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field. *Biomacromolecules*, 6, 2005. 612-626.
- SAPUAN, S.M.; LEENIE, A.; HARIMI, M.; BENG, Y.K. *Mechanical properties of woven banana fibre reinforced epoxy composites*. *Materials and Design*, v. 27, p.689– 693, 2006.
- SEBÈ, G.; PICHAVANT, H. F.; IBARBOURE, E.; KOFFI, A. L.C.; TINGAUT, P. Supramolecular Structure Characterization of Cellulose II Nanowhiskers Produced by Acid Hydrolysis of Cellulose I Substrates. *BioMacromoleculares*, v. 13, p. 570-578, 2012.
- SHLESER, R. (1994) *Ethanol Production in Hawaii: Processes, Feedstocks and Current Economic Feasibility of Fuel Grade Ethanol Production in Hawaii, Prepared for State of Hawaii*. Disponível em: <<http://hawaii.gov/dbedt/info/energy>>. Acesso em: 13 de junho de 2017.
- 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.
- 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, 2009, pg. 661-671.
- 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, 1886.
- SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Cellulosic Bionanocomposites: A review of preparation, properties and Applications. *Polymers*, v.2, p.728- 765, 2010.
- SIRÓ, I., PLACKETT, D. *Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review*. *Cellulose*, 2010
- SJÖSTRÖM, E. (1999) *Analytical Methods in Wood Chemistry Pulping and Paper*, New York, 316 p.
- SOUZA, I. F. *Cadeia produtiva de castanha-do-Brasil (Bertholletia excelsa) no estado de Mato Grosso*. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, 2006.
- SOUZA, Maria Luzenira de; MENEZES, Hilary Castle de. *Processamentos de amêndoa e torta de castanha-do-brasil e farinha de mandioca: parâmetros de qualidade*. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, Campinas, 24(1): 120-128, jan.-mar. 2004.

- 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.
- SPINACE, M. A. *et al.* Characterization of lignocellulosic curaua fibres. **Carbohydrate Polymers**, v. 77, n. 1, p. 47-53, 2009. ISSN 0144-8617.
- STURCOVA, A. T. R. DAVIES, S. J. EICHHOM, *Elastic modulus and stress-transfer properties of tunicate cellulose whiskers*, *Biomacromolecules*, (2005), 6, 1055.
- TÍMÁR-BALÁZSY, A. & EASTOP, D. *Chemical Principles of Textile Conservation Butterworth Heinemann*, Oxford, UK: ButterworthHeinemann. *Trends in biotechnology*, v. 24, n. 12, p. 549-56, 1998.
- TOMAZ, R. M. A. G. *et al.* Determinação dos índices de cristalinidade de fibras celulósicas. **Bragantia**, 1994. ISSN 0006-8705.
- TONINI, H. *Castanheiro-do-Brasil: Uma espécie chave na promoção do desenvolvimento com conservação*. Boa Vista: EMBRAPA. Roraima, 2007. p. 3