



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS DA SAÚDE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOTECNOLOGIA

ERICA BEZERRA DE FARIAS

**OBTENÇÃO DE NANOCELULOSE A PARTIR DE RESÍDUO
AGROINDUSTRIAL DE CASCA DE EUCALIPTO E
FUNCIONALIZAÇÃO COM NANOPARTÍCULAS DE PRATA.**

VITÓRIA, ES

2023

ERICA BEZERRA DE FARIAS

**OBTENÇÃO DE NANOCELULOSE A PARTIR DE RESÍDUO
AGROINDUSTRIAL DE CASCA DE EUCALIPTO E
FUNCIONALIZAÇÃO COM NANOPARTÍCULAS DE PRATA.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia do Centro de Ciências da Saúde da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Biotecnologia.

Orientador: Prof. Dr. Marco César Cunegundes Guimarães

Coorientador: Prof. Dr. Eloi Alves da Silva Filho

VITÓRIA, ES

2023

Ficha catalográfica disponibilizada pelo Sistema Integrado de
Bibliotecas - SIBI/UFES e elaborada pelo autor

D278o de Farias, Erica Bezerra, 1990-
Obtenção de nanocelulose a partir de resíduo agroindustrial de
casca de eucalipto e funcionalização com nanopartículas de prata. /
Erica Bezerra de Farias. - 2023.
77 f. : il.

Orientador: Marco César Cunegundes Guimarães.
Coorientador: Eloi Alves da Silva Filho.
Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) - Universidade
Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências da Saúde.

1. Casca de Eucalipto. 2. Extração de Celulose. 3. Obtenção de
Nanocelulose. 4. Aproveitamento de Resíduos ligninocelulósicos.
5. Funcionalização de Nanocelulose. 6. Funcionalização com
AgNPs. I. Guimarães, Marco César Cunegundes. II. da Silva
Filho, Eloi Alves. III. Universidade Federal do Espírito Santo.
Centro de Ciências da Saúde. IV. Título.

CDU: 61



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
Centro de Ciências da Saúde
Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia

Ata da 214ª sessão de Defesa de Dissertação do Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia, do Centro de Ciências da Saúde da Universidade Federal do Espírito Santo, da discente ERICA BEZERRA DE FARIAS, realizada às 14:00h do dia vinte e sete de fevereiro do ano dois mil e vinte e três (27/02/2023), na sala de webconferência do Programa de Pós-graduação em Biotecnologia. Dissertação intitulada “OBTENÇÃO DE NANOCELULOSE VEGETAL A PARTIR DE RESÍDUO AGROINDUSTRIAL DE CASCA DE EUCALIPTO E FUNCIONALIZAÇÃO COM NANOPARTÍCULAS DE PRATA”. A sessão pública foi realizada em formato virtual, por meio do link <https://meet.jit.si/pgbiotecnologiaufes>. O presidente da Banca, Prof. Dr. Marco César Cunegundes Guimarães (orientador), apresentou os demais membros da comissão examinadora constituída pelos Doutores: Prof. Dr. Eloi Alves da Silva Filho, Universidade Federal do Espírito Santo - coorientador; Prof. Dr. Alexandre Martins Costa Santos, Universidade Federal do Espírito Santo - examinador interno; Prof. Dr. André Linhares Rossi, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - examinador externo, e passou a palavra para a aluna que apresentou a sua proposta de dissertação. Terminada a apresentação, a banca reuniu-se em separado e concluiu por considerar a mestranda APROVADA na defesa de Mestrado. Eu, Marco César Cunegundes Guimarães, que presidi a Banca de defesa, assino a presente Ata, juntamente com os demais membros e dou fé. Vitória, 27 de fevereiro de 2023.

Prof. Dr. Marco César Cunegundes Guimarães - orientador
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Eloi Alves da Silva Filho - coorientador
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Alexandre Martins Costa Santos - examinador interno
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. André Linhares Rossi - examinador externo
Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

Documento assinado digitalmente
ANDRE LINHARES ROSSI
Data: 28/02/2023 17:10:13-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>



Campus Universitário Maruípe – Av. Maruípe, 1468 – Maruípe, Vitória – ES | 29047-185 |
Tel. e Fax: (27) 3335-9501 | <http://www.biotecnologia.ufes.br/> | pgbiotecnologia@gmail.com



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

PROTOCOLO DE ASSINATURA



O documento acima foi assinado digitalmente com senha eletrônica através do Protocolo Web, conforme Portaria UFES nº 1.269 de 30/08/2018, por
ALEXANDRE MARTINS COSTA SANTOS - SIAPE 1698543
Departamento de Ciências Fisiológicas - DCFI/CCS
Em 18/04/2023 às 17:07

Para verificar as assinaturas e visualizar o documento original acesse o link:
<https://api.lepisma.ufes.br/arquivos-assinados/693478?tipoArquivo=O>



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

PROTOCOLO DE ASSINATURA



O documento acima foi assinado digitalmente com senha eletrônica através do Protocolo Web, conforme Portaria UFES nº 1.269 de 30/08/2018, por
MARCO CESAR CUNEGUNDES GUIMARAES - SIAPE 2622289
Departamento de Morfologia - DM/CCS
Em 18/04/2023 às 17:09

Para verificar as assinaturas e visualizar o documento original acesse o link:
<https://api.lepisma.ufes.br/arquivos-assinados/693483?tipoArquivo=O>

ERICA BEZERRA DE FARIAS

**OBTENÇÃO DE NANOCELULOSE A PARTIR DE RESÍDUO
AGROINDUSTRIAL DE CASCA DE EUCALIPTO E
FUNCIONALIZAÇÃO COM NANOPARTÍCULAS DE PRATA.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia do Centro de Ciências da Saúde da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Biotecnologia.

Apresentada em 27 fevereiro de 2023.

**Prof. Dr. Marco César Cunegundes
Guimarães**

Instituição: Universidade Federal do
Espírito Santo- UFES

Orientador(a)

Prof. Dr. Eloi Alves da Silva Filho

Instituição: Universidade Federal do
Espírito Santo- UFES

Coorientador(a)

Prof. Dr. Alexandre Martins Costa Santos

Instituição: Universidade Federal do
Espírito Santo - UFES

Membro Interno

Dr. André Linhares Rossi

Instituição: Centro Brasileiro de
Pesquisas Físicas - CBPF

Membro Externo

VITÓRIA, ES

2023

AGRADECIMENTOS

A presente dissertação de mestrado não poderia ser concluída sem a contribuição das mais diversas pessoas durante minha trajetória. Agradeço primeiramente aos meus pais Lucia dos Santos Bezerra de Farias e José Ricardo Silveira de Farias, a minha irmã Elisa Bezerra de Farias que sempre me incentivaram aos estudos me apoiando me impossibilitando desistir. Ao meu namorado Rubens Barcellos de Medeiros Alves pelo companheirismo e apoio incondicional para que eu concluísse meu objetivo diante das mais diversas fases deste trabalho, sem nunca me desmotivar. Em face do cenário que passamos mundialmente essas pessoas foram determinantes para que eu prosseguisse com os estudos.

Agradeço ao Prof. Dr. Marco Cesar Cunegundes Guimarães e ao Prof.: Dr. Eloi Alves da Silva Filho pela orientação e coorientação, por acreditarem na minha capacidade me oferecendo ensinamentos, agregando no meu conhecimento e dando suporte na execução e delineamento do trabalho.

Desejo igualmente agradecer a todos os meus colegas que me acompanharam durante essa jornada de aula remotas, pandemia, uso de álcool em gel, máscaras, desesperos, gargalhadas, alegrias, encontros, estudos, trocas de conhecimentos e que contribuíram para meu crescimento pessoal e profissional. Em especial a Bárbara, Rayanne, João, Ayslana, Fabrício, Gustavo, Flavio e Laryssa. Aos amigos pessoais Renan, Bruno, Carol, Felipe por não me abandonarem mesmo com minhas ausências para estudar.

Agradeço ao Prof. Dr^o Luiz Carlos Pimentel Almeida por me contribuir com esse trabalho cedendo matéria prima.

Gostaria de agradecer imensamente pela disponibilidade da Profa. Dra. Gloria Maria de Farias Viégas Aquije em executar análise de AFM e Raman. Aos técnicos dos mais diversos laboratórios pelo auxílio na obtenção dos inúmeros resultados apresentados: Laboratório de Materiais Carbonosos e Cerâmicos (LMC-UFES) Técnico Responsável: Daniel Fernandes Cipriano; Aluno de Pós Doutorado em Química: Diego Nunes Faria e ao colega Gustavo dos Reis Gonçalves.

Laboratório de Instrumentação (NCQP- UFES), Técnico Responsável: Antônio Augusto Lopes Marins, Técnico Responsável: Emanuel José Bassani Muri

Laboratório de Ultraestrutura Celular Carlos Alberto Reddins (LUCCAR-UFES),

Técnico Responsável: Flávio Cunha Monteiro

Aos membros da banca examinadora Prof. Dr. Alexandre Martins Costa Santos e Dr. André Linhares Rossi pelas contribuições.

A Universidade Federal do Espírito Santo, ao Programa de Pós Graduação em Biotecnologia, CNPq e CAPES.

Finalizo agradecendo a DEUS.

EPÍGRAFE

A vida sem ciência é uma espécie de morte.

(Socrates)

RESUMO

FARIAS, E.B. **Obtenção de nanocelulose a partir de resíduo agroindustrial de casca de eucalipto e funcionalização com nanopartículas de prata.** 2023. 75f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) – Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia, UFES, Espírito Santo. Brasil.

A indústria de papel e celulose atingiu seu maior nível de produtividade em 2021 e por consequência o aumento de resíduos gerados na cadeia produtiva, como a casca de eucalipto. As cascas são geralmente utilizadas em forragem de plantações e obtenção de energia, contudo, os resíduos ligninocelulósicos possuem características interessantes do ponto de vista do seu reaproveitamento para extração de celulose. O presente trabalho buscou investigar a aplicação de parâmetros otimizados e ecológicos, na extração de celulose e produção de nanocelulose, para prever reprodutividade, de outros resíduos, em casca de eucalipto. Na extração de celulose os parâmetros foram realizados de forma mais ecológica e mostrou-se promissora a partir de readequações no tratamento químico empregado, com resultados relevantes para o emprego de Hidróxido de sódio (NaOH) a 1% m/v e branqueamento das fibras por 8h e 42min em Hipoclorito de sódio 0,6% v/v. Houve exposição das fibras de celulose com a retirada de lignina e hemicelulose. Na obtenção de nanocelulose realizou-se a combinação de tratamento físico, com alterações de tempos, e químico com uso de H₂SO₄ em tempos e concentração distintas, sendo essas concentrações inferiores ao usualmente utilizadas. Em sua obtenção houve indícios de que é possível obtê-la de forma mais ecológica, através da associação dos tratamentos, ao passo que são necessárias readequações experimentais, visto que nanocelulose e celulose microcristalina foram obtidas. O presente estudo também investigou a capacidade de funcionalização de nanocelulose vegetal com nanopartículas de prata (AgNPs) *in situ*. O reagente de Tollens e Ácido Ascórbico foram utilizados sem o uso de estabilizantes. A obtenção das AgNPs se deu em diferentes condições de intumescimento da nanocelulose, com deposição direta, do agente redutor sobre a mesma. Os resultados se mostraram promissores quanto as metodologias empregadas, necessitando investigações de otimização para obtenção de produto com valor agregado.

Palavras chave: Extração ecológica, Celulose, Nanocelulose, Resíduos, Funcionalização, AgNPs.

OBTAINING NANOCELLULOSE FROM EUCALYPTUS BARK AGROINDUSTRIAL RESIDUE AND FUNCTIONALIZATION WITH SILVER NANOPARTICLES

ABSTRACT

FARIAS, E.B. Obtaining nanocellulose from eucalyptus bark agro-industrial residue and functionalization with silver nanoparticles. 2023. 75f. Dissertation (Master in Biotechnology) – Postgraduation Biotechnological Programme, UFES, Espírito Santo. Brazil.

The cellulose and paper industry reached its highest level of productivity in 2021 and consequently the increase in waste generated in the production chain, such as eucalyptus bark. The barks are generally used in fodder for plantations and obtaining energy, however, the ligninocellulosic residues have interesting characteristics from the point of view of their reuse for cellulose extraction. The present work sought to investigate the application of optimized and ecological parameters, in the extraction of cellulose and production of nanocellulose, to predict the reproducibility of other residues in eucalyptus bark. In the cellulose extraction, the parameters were carried out in a more ecological way and it proved to be promising from readjustments in the chemical treatment used, with relevant results for the use of sodium hydroxide (NaOH) at 1% m/v and bleaching of the fibers for 8h and 42min in 0.6% v/v sodium hypochlorite. There was exposure of cellulose fibers with the removal of lignin and hemicellulose. In obtaining nanocellulose, a combination of physical treatment was performed, with time changes, and chemical treatment with the use of H₂SO₄ at different times and concentrations, these concentrations being lower than those usually used. In obtaining it, there were indications that it is possible to obtain it in a more ecological way, through the association of treatments, while experimental readjustments are necessary, since nanocellulose and microcrystalline cellulose were obtained. The present study also investigated the functionalization capacity of plant nanocellulose with silver nanoparticles (AgNPs) in situ. Tollens reagent and Ascorbic Acid were used without the use of stabilizers. Obtaining the AgNPs took place under different conditions of swelling of the nanocellulose, with direct deposition of the reducing agent on it. The results were promising in terms of the methodologies employed, requiring optimization investigations to obtain a product with added value.

Keywords: Ecological extraction, Cellulose, Nanocellulose, Residues, Functionalization, AgNPs.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Interações intramolecular e intermolecular presentes na celulose. (BUSELLI; OTONI; JOSHI, 2007).	20
Figura 2: Detalhes da estrutura da fibra celulósica (LAVOINE <i>et al</i> 2012)	20
Figura 3: Interconversão dos polimorfos da cellulose e arranjos da cellulose I e II com possíveis ligações de hidrogênio (OGEDA , PETRI, 2010) (BUSELLI; OTONI; JOSHI, 2007).	21
Figura 4: Representação esquemática da hemicelulose (SANTOS <i>et al</i> 2012)	22
Figura 5: Representação esquemática da lignina (SANTOS <i>et al</i> 2012)	23
Figura 6: Conformação da parede celular vegetal (CORDEIRO 2016 <i>apud</i> CANILHA <i>et al</i> , 2010)	24
Figura 7: Funcionalização insito de nanocelulose com nanopartículas de prata.....	38
Figura 8: Espectros de FTIR. CV- Celulose Vegetal de Referência; CEM Casca de eucalipto moída; CET Casca de eucalipto tratada.	41
Figura 9: Difratoograma DRX. CV- Celulose Vegetal de Referência; CEM Casca de eucalipto moída; CET Casca de eucalipto tratada.	43
Figura 10: Intensidades de regiões amorfas (I_{am}) e cristalinas (I_c) da celulose.....	44
Figura 11: MEV das amostras CV- Celulose Vegetal de Referência; CEM Casca de eucalipto moída; CET Casca de eucalipto tratada.	46
Figura 12: Nanocelulose de referência (NCR) e Nanoceluloses obtida nos diferentes tempos de tratamento físico. NCO15: Nanocelulose obtida em 15h e 26min. NCO40: Nanocelulose obtida em 40h.	48
Figura 13: MEV das amostras Nanocelulose de referência (NCR) e Nanoceluloses obtida nos diferentes tempos de tratamento físico. NCO15: Nanocelulose obtida em 15h e 26min NCO40: Nanocelulose obtida em 40h. (a) lado A (b) lado B.	49
Figura 14: DRX das Nanoceluloses obtida nos diferentes tempos de tratamento físico.NCR Nanocelulose de referência, CET: Casca de eucalipto tratada; NCO15: Nanocelulose obtida em 15h e 26min e NCO40: Nanocelulose obtida em 40h.	50
Figura 15: MEV das amostras de Nanocelulose obtida em 15h e 26min e Nanoceluloses obtida após tratamento químico NC1-30/60; NC2-30/120 NC3-20/60 e NC4-20/120. NCX- Concetração de H_2SO_4 (%) /tempo de exposição (min)	53

Figura 16: MEV das amostras de Nanocelulose obtida em 15h e 26min e Nanoceluloses obtida após tratamento químico NC5-30/60; NC6-30/120 NC7-20/60 e NC8-20/120. NCX- Concentração de H ₂ SO ₄ (%) /tempo de exposição (min)	54
Figura 17: DRX das amostras após tratamento químico nas diferentes condições apresentadas na tabela 1	55
Figura 18: Polpa obtida após tratamento físico e químico (amostra NC8).	56
Figura 19: Esquema da síntese <i>in situ</i> de Ag NPs em celulose. (NAM, S., CONDON, B. D. 2014)	57
Figura 20: Espectro de UV-Vis da obtenção de nanopartículas de prata pela reação de Tollens.....	60
Figura 21: MET da obtenção de nanopartículas de prata pela reação de Tollens ...	61
Figura 22: Aspectos macroscópicos do material obtido a partir da funcionalização de nanocelulose com nanopartícula de prata (antes da lavagem e secagem).....	62
Figura 23: Aspectos macroscópicos do material obtido a partir da funcionalização de nanocelulose com nanopartícula de prata após lavagem e secagem.....	62
Figura 24: MEV das Nanoceluloses funcionalizadas 016S, 016G,032S e 032G (Concentração molar da solução de NaOH (S) Spray, (G) Gotas.....	63
Figura 25: AFM das amostras de nanocelulose funcionalizadas com nanopartículas de prata	64
Figura 26 Análise de DRX nas amostras funcionalizadas com nanopartícula de prata	65
Figura 27: Análise de DRX nas amostras funcionalizadas na região de presença de sinal característico da prata.....	67
Figura 28: Raman das amostras de nanocelulose funcionalizadas com nanopartículas de prata com exposição a NaOH 0,32M (S) Spray, (G) Gotas.....	68
Figura 29: Raman das amostras de nanocelulose funcionalizadas com nanopartículas de prata com exposição a NaOH 0,16M (S) Spray, (G) Gotas.....	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Tratamento químico para obtenção de nanocelulose.....	35
Tabela 2: Funcionalização de nanocelulose <i>in situ</i>	39
Tabela 3: Bandas características presentes na celulose, hemicelulose e lignina.	42
Tabela 4: Índice de Cristalinidade calculado para CV, CEM e CET	45
Tabela 5: Índice de Cristalinidade calculado para CET, NCR, NCO15 e NCO40.	51
Tabela 6:Índice de Critalinidade calculada após tratamento químico para obtenção de nanocelulose.	56
Tabela 7:Índice de Critalinidade calculada após funcionalização com nanopartícula de prata.	66

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM	Microscopia de força atômica (do inglês Atomic Force Microscopy)
AgNO ₃	Nitrato de prata
AgNPs	Nanopartículas de Prata
CEM	Cascas de eucalipto moída
CET	Casca de eucalipto tratada
CI	Índice de cristalinidade
CMC	Celulose Micro Cristalina
CV	Celulose Vegetal de referência
DOE	Planejamento de Experimentos (do inglês Design of Experiments)
DRX	Difração de Raio X
FIR	Infravermelho Distante (do inglês Far Infrared)
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (do inglês Fourier transform infrared spectroscopy)
IR	Infravermelho (do inglês infrared)
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MIR	Infravermelho Médio (do inglês Mid Infrared)
NaOH	Hidróxido de Sódio
NC	Nanocelulose
NCO15	Nanocelulose Obtida com 15h e 26 min

NCO40	Nanocelulose Obtida com 40h
NH ₄ OH	Hidróxido de amônio
NIR	Infravermelho Próximo (do inglês Near Infrared)
SERS	Dispersão de Ressonância Aprimorada de Superfície (do inglês Surface Enhanced Resonance Scattering)
UV-Vis	Espectroscopia no ultravioleta visível

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	19
2. OBJETIVOS	32
3. MÉTODOS	33
3.1 EXTRAÇÃO DE CELULOSE A PARTIR DA CASCA DE EUCALIPTO	33
3.1.1 Caracterização do material obtido a partir da casca de eucalipto	33
3.2 OBTENÇÃO DE NANOCELULOSE A PARTIR DE CASCA DE EUCALIPTO TRATADA	34
3.2.1 Tratamento físico	34
3.2.2 Tratamento químico	35
3.3 FUNCIONALIZAÇÃO DE NANOCELULOSE IN SITU COM NANOPARTÍCULA DE PRATA	36
3.3.1 Formação de nanopartícula de prata	36
3.3.2 Funcionalização da nanocelulose	37
3.3.3 Caracterização do material funcionalizado com Nanopartícula de prata	38
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
4.1 EXTRAÇÃO DE CELULOSE A PARTIR DA CASCA DE EUCALIPTO	40
4.1.1 Caracterização do material obtido a partir da casca de eucalipto	40
4.2 OBTENÇÃO DE NANOCELULOSE A PARTIR DA CASCA DE EUCALIPTO TRATADA	47
4.2.1 Caracterização do material obtido a partir da casca de eucalipto tratada por tratamento químico e físico	47
4.2.1.1 Tratamento Físico.....	47
4.2.1.2. Tratamento Químico	51
4.3 FUNCIONALIZAÇÃO DE NANOCELULOSE <i>IN SITU</i> COM NANOPARTÍCULA DE PRATA	57
4.3.1. Síntese das nanopartículas de prata	57
4.3.2 Funcionalização da nanocelulose	61
5. CONCLUSÕES	70
REFERÊNCIAS	73

1. INTRODUÇÃO

A celulose é um biopolímero natural, principal constituinte em massa da parede celular vegetal, possui cadeia linear de alto peso molecular é fibrosa, resistente e insolúvel em água. Classificada como homopolissacarídeo não ramificado, possui cerca de 15.000 unidades repetidas de D-glicose unidas por ligações glicosídicas β 1-4 e seu dissacarídeo repetitivo é denominado celobiose. (LEHNINGER; NELSON; COX, 2011).

A capacidade dos grupamentos hidroxilas presentes na celulose de realizarem interações intramolecular e intermolecular entre suas fibras com a lignina e hemicelulose, também presentes na parede celular vegetal é o que confere rigidez e empacotamento das fibras. (FESTUCCI-BUSELLI, OTONI JOSHI, 2007) Essas interações, bem como a menor unidade de celulose, a glicose e seu dímero a celobiose são mostrados na figura 1. A forma como ocorrem essas interações orientam e organizam a celulose em sua forma básica chamada de fibrilas elementares. Na ocorrência dessas interações, microfibrilas passam a macrofibrilas e por seguinte a fibra de celulose. (GOLMOHAMMADI *et al.*, 2017) (LAVOINE *et al* 2012) A estrutura da celulose é complexa e sua a organização em nanoescala influencia as diversas propriedades de celulose em macroescala. (Figura 2) (MARTIN-MARTINEZ, 2018)

Existem seis polimorfos diferentes de celulose ($I\alpha$, $I\beta$, II, III_I, IV_I e IV_{II}). A relação de interconversão entre os tipos de celulose bem como os polimorfos I e II que estão disponíveis na natureza e ocorrem em arranjos paralelos e antiparalelos, enquanto que os demais polimorfos são obtidos por meio de tratamentos químicos e térmicos. (Figura 3) (OGEDA, PETRI, 2010)

A ordenação das fibras confere o grau de cristalinidade das regiões da celulose. A maior ordenação são regiões de maior cristalinidade e as de menor ordenação são denominadas regiões amorfas que também possuem algum grau de cristalinidade. (STURCOVA *et al.*, 2004).

[...]as fibras celulósicas não são apenas não tóxicas, renováveis, econômicas e abundante em comparação com outras fibras[...], mas também fornecem capacidade de ligação adequada para matrizes à base de cimento para melhorias na tenacidade de substâncias, ductibilidade, capacidade de flexão e resistência ao impacto[...] (BALEA *et al.*, 2019)

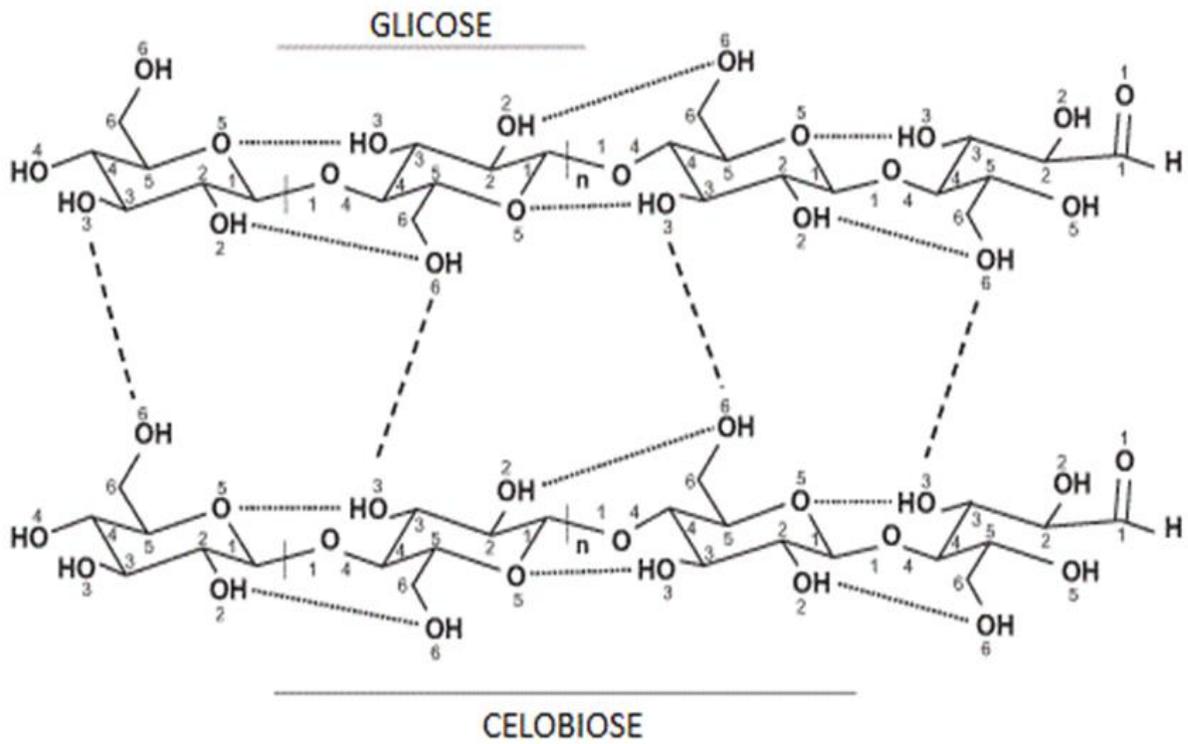


Figura 1: Interações intramolecular e intermolecular presentes na celulose. (BUSELLI; OTONI; JOSHI, 2007).

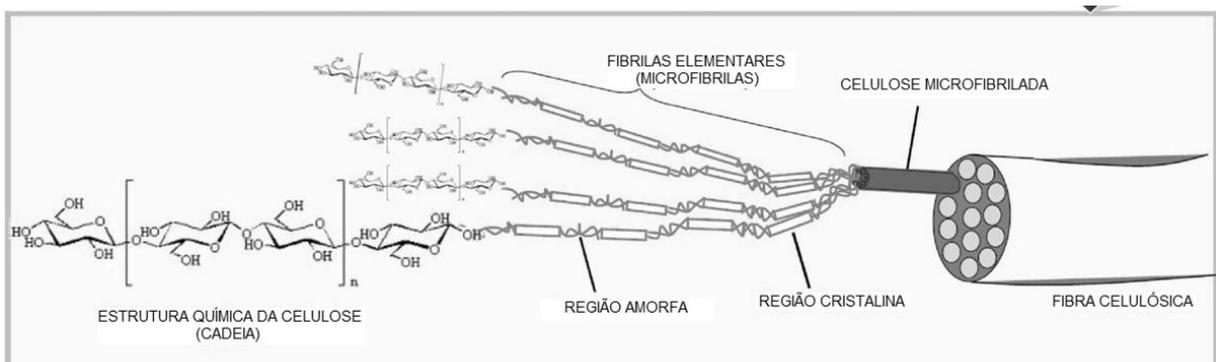


Figura 2: Detalhes da estrutura da fibra celulósica (LAVOINE *et al* 2012)

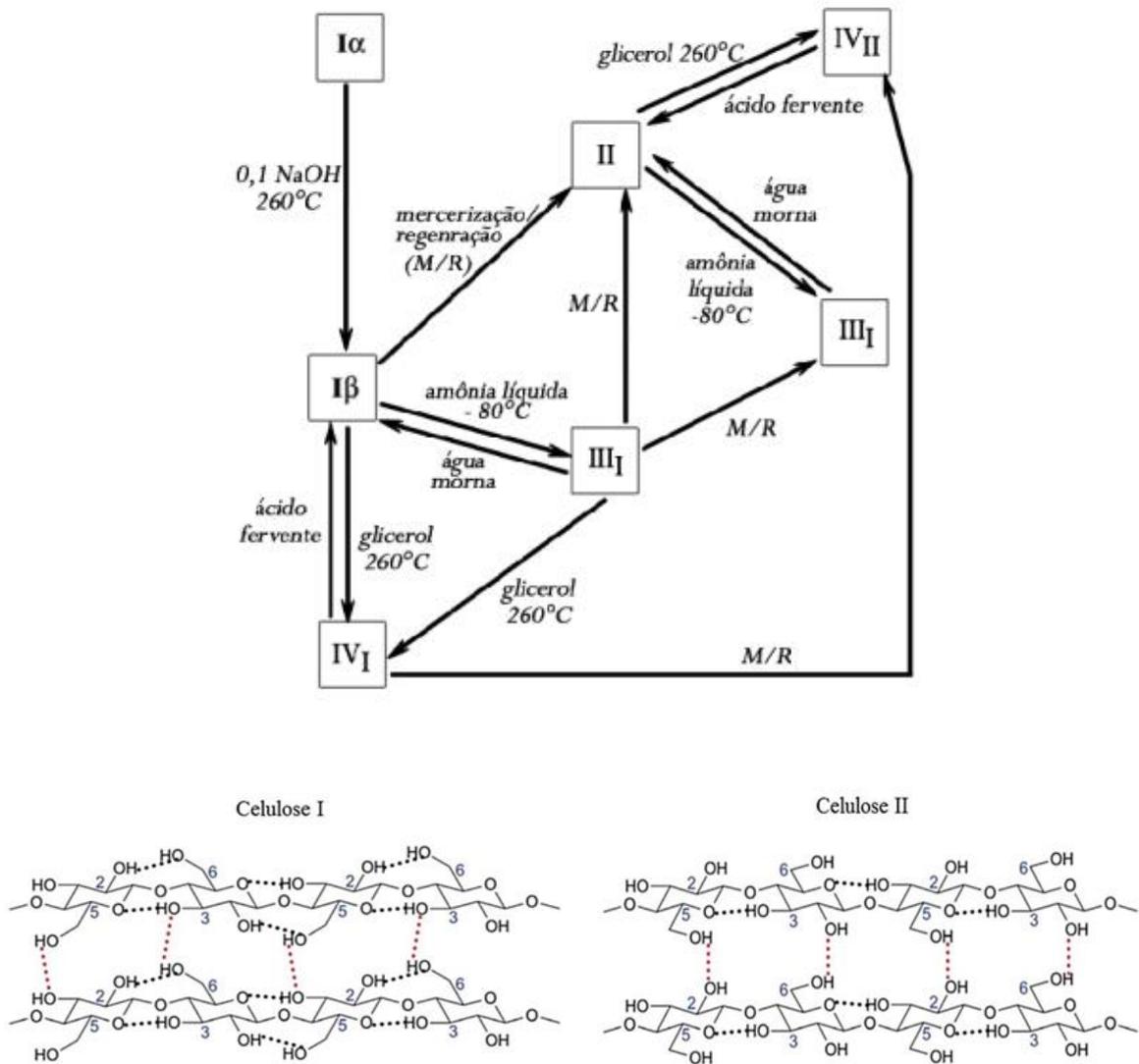


Figura 3: Interconversão dos polímeros da celulose e arranjos da celulose I e II com possíveis ligações de hidrogênio (OGEDA , PETRI, 2010) (BUSELLI; OTONI; JOSHI, 2007).

A principal fonte de obtenção de celulose é através de sua extração do eucalipto, ou seja, uma fonte vegetal. Porém, ela pode ser produzida também via síntese microbiológica de fungos e bactérias como as *Acetobacter*, *Rhizobium*, *Agrobacterium*, *Aerobacter*, *Achromobacter*, *Azotobacter*, *Salmonella*, *Escherichia*, *Gluconacetobacter*, *Sarcina*, *Agrobacterium*, *Alcaligenes* possuindo a mesma fórmula molecular da celulose vegetal e se diferenciando pela ausência de lignina e hemicelulose. (ISLAM *et al*, 2017)

Atualmente uma abordagem mais sustentável quanto ao uso dos reagentes químicos empregados para a extração de celulose em biomassas se faz necessário, pois a celulose que está associada a outros biopolímeros também presentes em matrizes

vegetais, em especial a lignina e a hemicelulose podem representar até 30% e até 35%, em massa, respectivamente do material celulósico. Essa interação nos vegetais confere característica estrutural de resistência e proteção e é o que demarca a utilização dos materiais de matriz celulósicas. (LYND *et al.* 2002)

A utilização da biomassa celulósica é mais complexa do que de celulose pura, não só pelo complexo da primeira composição (ou seja, presença de hemiceluloses e lignina), mas também por causa da arquitetura diversificada das próprias células vegetais. Os tecidos vegetais diferem grandemente em relação ao tamanho e organização. Alguns tipos de células vegetais (por exemplo, mesofilo) têm paredes finas e pouco lignificadas que são facilmente degradadas por enzimas hidrolisadoras de polissacarídeos. (LYND *et al.* 2002)

As hemiceluloses são heteropolissacarídeos classificadas de acordo com seus resíduos de açúcar, podendo ser eles D-glicose, D-manose, D-galactose, D-xilose, L-arabinose entre outros. (Figura 4) Ela tem a função de estabilizar a parede celular da planta por meio de interações de hidrogênio com a celulose e ligações covalentes com a lignina. Sua quantidade é variável dependendo do estágio de crescimento das plantas. (OGEDA, PETRI, 2010)

Durante pré tratamentos a hemicelulose pode ser removida mais facilmente por ter maior capacidade de sofrer hidrólise, conferindo características amorfas a ela. (SANTOS *et al.* 2012) Ainda com a facilidade de sua remoção as ligações cruzadas podem ocorrer dificultando essa remoção. A hemicelulose é como uma rede que envolve a celulose conferindo proteção e pode representar até 22,6% em massa da fibra. (Figura 6) (DAVISON, PARKS, 2013)

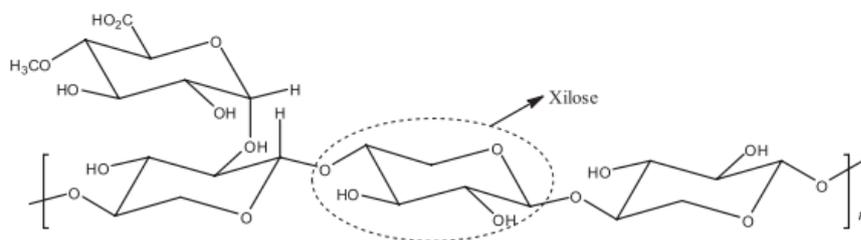


Figura 4: Representação esquemática da hemicelulose (SANTOS *et al.* 2012)

A lignina, também presente na parede celular vegetal, é um heteropolímero aromático, amorfo com diferentes unidades de álcool p-cumarílico, álcool coferílico e álcool sinapílico. (Figura 5) (SANTOS *et al.* 2012) Seu papel é conferi resistência mecânica e preencher lacunas como um cimento para manter tudo no lugar. (DAVISON, H.B.,

PARKS, J. 2013) Ainda que se tenha muitos estudos envolvendo a lignina, a elucidação de sua estrutura não é findada dada a complexidade de compostos presentes na mesma. (Figura 6) (CHEN, *et al.* 2019)

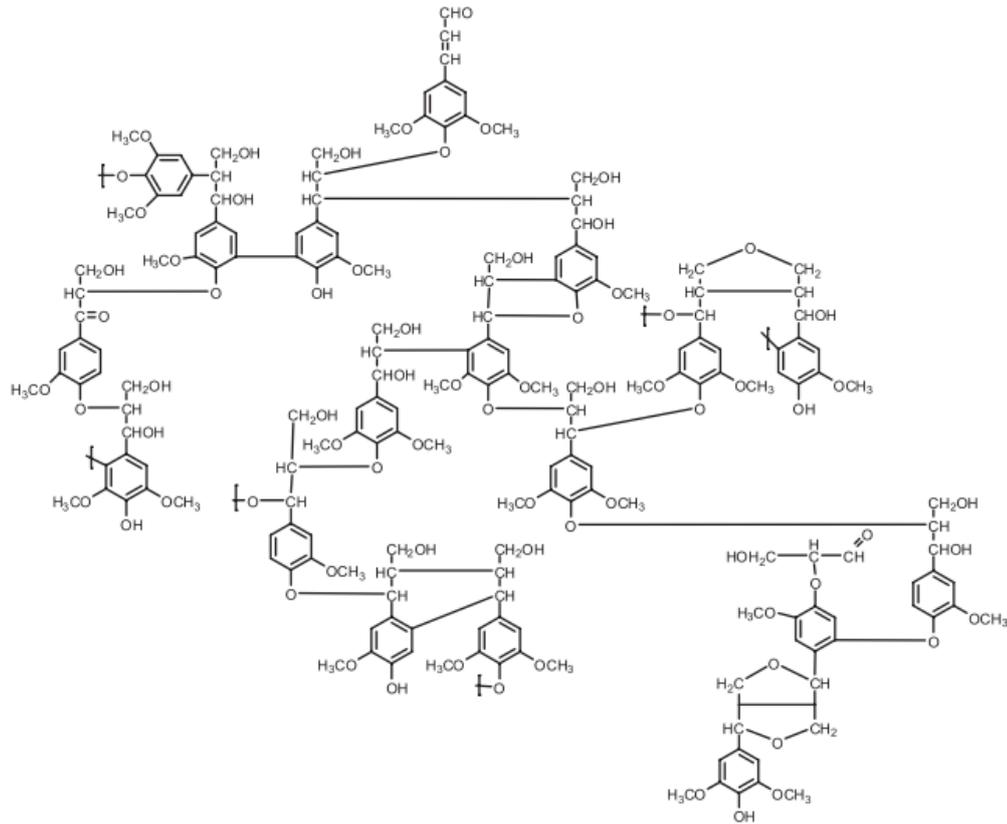


Figura 5: Representação esquemática da lignina (SANTOS *et al.* 2012)

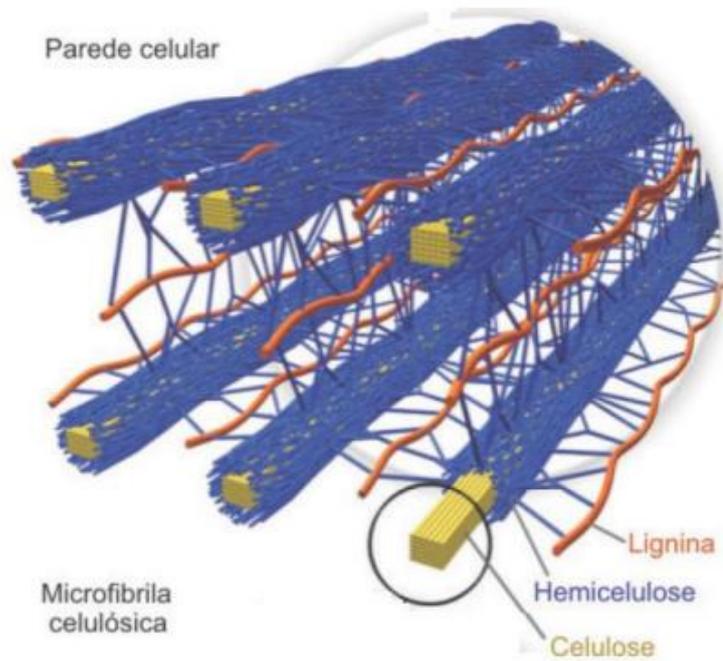


Figura 6: Conformação da parede celular vegetal. (CORDEIRO 2016 *apud* CANILHA *et al.* 2010)

Alguns estudos afirmam que o eucalipto foi descoberto pelos ingleses na Austrália, outros na Nova Zelândia e entorno. No início do século XIX houve expansão de suas plantações com a distribuição de suas sementes. Os primeiros países da América do Sul a introduzirem o eucalipto foram Chile em 1823, Argentina e Uruguai. Em Portugal, Espanha e Índia, por volta de 1850 deram início à plantação de eucalipto e a introdução no Brasil foi feita em 1868. (MARTINI, 2004)

Em 2021, o estado do Espírito Santo possuía 279.821 hectares e o Brasil 9.933.861 hectares de área plantada com árvores, sendo o eucalipto o maior representante desse montante, com cerca de 94,37% no Espírito Santo e 75,78% no Brasil. A produtividade do eucalipto atingiu seu maior nível desde 2014, chegando a 38,9 m³/ha/ano em 2021, segundo o Relatório anual de 2022 divulgado pelo Instituto Brasileiro de Árvores. Ainda que a situação econômica mundial tenha se desestruturado diante da pandemia de COVID-19 e no Brasil, outras questões como a crise hídrica, ofertas de insumos industriais, desvalorização do real em relação ao dólar, crise na matriz energética, tenham implicaram no aumento dos índices de inflação, segundo o relatório, o setor florestal apresentou crescimento na cadeia produtiva de árvores de 7,3% em 2021. (IBÁ 2022).

Diante do cenário produtivo da indústria de papel e celulose é preciso estar atento aos resíduos gerados, bem como sua utilização/reutilização de modo ao melhor aproveitamento sustentável e econômico. Atualmente 63,6% dos resíduos industriais e florestais são utilizados para geração de energia e 17,2% para proteção do solo nos locais de plantio. (IBÁ 2022)

Esses resíduos como os galhos e cascas podem ser utilizados na obtenção de novos produtos aproveitando de uma estrutura já existente da indústria, inclusive com a diminuição da quantidade de insumos utilizados atualmente. As perdas de cascas durante as movimentações do processo podem ser diminuídas a fim de utilizar esses resíduos, muitas vezes subutilizados como novas fontes de matéria prima para outros produtos da indústria, visando a sustentabilidade.

Uma grande quantidade de resíduos pode ser aproveitada para diferentes fontes de energia. A celulose presente nesses pode ser direcionada na obtenção de produtos comercialmente proveitosos. (SADH, DUHAN e DUHAN, 2018) A utilização dos resíduos gerados nas diversas instâncias de produção industrial de papel e celulose é importante ambientalmente, promove a sustentabilidade de todos os recursos existentes no processo e viabiliza o crescimento econômico nas indústrias de base biológica, sendo possível também investigação e implementação de outros resíduos celulósicos dentro de cadeia produtiva já existente. (GONZALO *et al.* 2017)

As diversas espécies de eucalipto possuem variação de teores, em massa, de celulose entre 43,8% a 54,4%. (MAGATON *et al.* 2006) No seu tempo de cultivo de 6 a 8 anos o teor médio de casca presente no tronco pode ser variável, desta forma é considerado seu aproveitamento visando a extração de celulose presente no mesmo, de modo a diminuir impactos associados ao seu uso em queimas que tem por consequência produção de Dióxido de carbono (CO₂).

[...] As espécies comerciais de eucaliptos de reflorestamento possuem entre 10 a 18% de seu tronco comercial como sendo de casca. As árvores clonais melhoradas geneticamente para alto incremento volumétrico mostram entre 9 a 12% de casca em volume. Povoamentos comerciais de menor incremento apresentam entre 12 a 18% de casca no volume das árvores. (FOELKEL, 2010)

O tratamento químico é o mais utilizado para o desmembramento de celulose, hemicelulose e lignina devido à eficiência e questões econômicas, pois mesmo sem tanta seletividade, oferece vantagens quanto ao período de operação, escalabilidade

e controle do processo. Os tratamentos físicos e térmicos tendem a ser menos eficientes devido ao maior consumo de energia. Outra forma mais dispendiosa economicamente é o tratamento com o uso de enzimas que também necessita de maior tempo. (LEE, HAMID, ZAIN, 2014)

[...] os pré-tratamentos químicos e combinados têm recebido uma maior atenção, já que removem a lignina sem degradar a cadeia celulósica. Como a lignina está quimicamente ligada às hemiceluloses, uma degradação parcial das hemiceluloses ocorre no processo de pré-tratamento químico[...] (SANTOS *et al* 2012)

A extração de celulose com uso de menores concentrações de reagentes como o de Machado e colaboradores (2014) utilizaram Hidróxido de sódio e Hipoclorito de sódio a 2% e 1,7% respectivamente. Já Silva e colaboradores (2022) utilizaram Hidróxido de sódio e Hipoclorito de sódio a 1% e 0,6% respectivamente, ambos para extração de celulose da fibra de coco. O presente trabalho investigou a reprodutividade de menores concentrações de agentes químicos para a extração de celulose de casca de eucalipto por se tratar de um resíduo bastante presente na cadeia produtiva de papel e celulose, de grande importância econômica no âmbito estadual e nacional.

Os mais diversos resíduos que não estão incluídos na cadeia produtiva de papel e celulose têm sido estudados para extração de celulose, dentre eles está a casca de coco de onde é possível produzir nanocelulose em nanofibras e nanocristais utilizando uma abordagem verde, sustentável atrelada a sustentabilidade. (SILVA *et al.* 2022) Análises com uso de resíduos agroindustriais para extração de celulose dada suas características admitem seu uso em diversas aplicações incluindo a produção de nanocelulose. (SALIMI *et al.* 2019) (BENINI *et al.* 2018)

As nanoceluloses são classificadas em diferentes graus que dependem da origem e das etapas da sua obtenção. São elas Nanocelulose fibrilada (NFC), Nanocristais de celulose (CNC) e Nanocelulose bacteriana (BNC) (KLEMM *et al.* 2011) Elas são produzidas usualmente por hidrólise ácida, exceto a BNC, e possuem comprimento de 15 a 100 nm e cristalinidade de 70 a 91%. (NAZ, 2019)

Por se tratar de um material versátil, a nanocelulose tem sido estudada para as mais diversas aplicações devidas as suas características como condutividade, alta superfície de contato, flexibilidade, rigidez, transparência ótica, capacidade de interação com água e compostos inorgânicos e poliméricos. (BALEA *et al.* 2019) Dentre as possíveis aplicações estão a de reforço de compósitos poliméricos,

embalagens, base para tecidos inteligentes, compósitos condutores, biossensores, entre outros. (RAZAQ *et al.* 2011; THOMAS *et al.* 2018; TAO *et al.* 2020; JIAO *et al.* 2021, JUNKA *et al.* 2014)

Nos últimos anos, com a pandemia de COVID-19, os têxteis médicos passaram a ser essenciais para o combate do vírus. A confecção desses materiais de malha e não tecidos são essenciais na fabricação de equipamentos de proteção individual (EPI) para COVID19. (IDUMAH *et al.* 2020). Desta forma, a nanocelulose pode ser considerada para esse fim.

A nanocelulose, dada suas características físico químicas, pode servir de suporte para nanopartículas. As nanopartículas de prata são utilizadas para confecção de tecidos inteligentes, ao passo que possuem, independente do método de fabricação, ação antimicrobiana com potencial bactericida contra patógenos gram positivos e gram negativos. (SIDDIQI, HUSEN, RAO, 2018) Elas também podem ser aplicadas como substrato SERS na obtenção de traços de analito. (LU *et al.* 2019) Substratos SERS são materiais que podem ser utilizados para intensificação de sinais resultantes do espalhamento Raman. A utilização da prata tem apresentado alta eficiência na obtenção do espectro Raman, trazendo a esse tipo de substrato maiores limites de detecção para um determinado analito. (IVANOV, 2019)

[...] Um substrato SERS de alta atividade com suporte em papel foi fabricado facilmente pela deposição de nanopartículas de prata sobre as fibras de celulose de papel de filtro de laboratório. Isto é o substrato exibiu uma nanoarquitetura de nanopartículas de prata/nanofibras de celulose. Devido à densidade de carga otimizada e morfologia das nanopartículas de prata depositadas, bem como a estrutura única da matriz de celulose, este substrato apresenta uma alta atividade SERS[...] (LU *et al.* 2019)

Na obtenção de diversos materiais, via tratamentos químicos e físicos é de suma importância o acompanhamento e as caracterizações destes. Para isso são utilizadas técnicas espectroscópicas, térmicas, difratométrica, mecânicas, elétricas, óticas, entre outras. As técnicas utilizadas dependem do material que se deseja analisar, bem como das informações que se pretende investigar.

Na extração de celulose e obtenção de nanocelulose, algumas técnicas como Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Microscopia de Força Atômica (AFM) e Difração de raios X

(DRX), são capazes de elucidar questões como tamanho de fibras, cristalinidade, grau de pureza, presença ou ausência de outros elementos e a forma que estão relacionados na matriz polimérica. (KLEEM *et al.* 2018).

A espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) faz parte das técnicas espectroscópicas vibracionais e é do tipo absorção no infravermelho (IR). Ela é de valiosa importância na identificação, determinação de grupos funcionais e estrutura molecular. Nela a matéria interage com a radiação infravermelha que está localizada entre as regiões do visível e microondas, onde um feixe incide diretamente sobre a amostra, sendo uma técnica não destrutiva. Existem três faixas de trabalho a depender da região do infravermelho de interesse. O infravermelho próximo (NIR) que trabalha com um número de onda de 4000 a 12.820 cm^{-1} ; Infravermelho médio (MIR), com número de onda de 400 a 4000 cm^{-1} e Infravermelho distante (FIR), com número de onda de 10 a 400 cm^{-1} . (CANEVAROLO, 2017)

As moléculas possuem vibrações normais do tipo estiramento e angular de acordo com as distâncias, tipos de ligações e ângulos de ligações que a constituem. Portanto, a forma com que cada molécula interage absorvendo a radiação infravermelha, resulta na obtenção de um espectro vibracional único. Algo relevante dessa técnica é a capacidade de observar bandas características de certos grupos funcionais, independente da molécula em estudo. (SILVERTEIN *et al.* 1916)

Outra técnica que integra as técnicas espectroscópicas vibracionais é espectroscopia Raman. Nela o espectro vibracional é obtido pelo espalhamento (dispersão) da radiação eletromagnética, na região do infravermelho. Também é obtido espectro único como uma impressão digital molecular. A técnica é não destrutiva e é vantajosa em relação ao FTIR por sofrer pouca alteração de sinal na presença de água. (ORLANDO *et al.* 2021)

Na análise é incidido sobre a amostra um laser, que através de fótons é capaz de vibrar as moléculas. Como parte da energia dos fótons é cedida para vibração, após o espalhamento, a energia dos fótons é menor do que inicial incidida. Essa interação com a matéria é possível pois existem dois tipos de dispersão de luz, o espalhamento elástico e o inelástico. No espalhamento elástico não há alteração no comprimento de onda do fóton incidido, ao passo que no inelástico essa frequência é alterada. É essa

alteração que envolve o efeito Raman. A amplitude dos sinais pode ser aumentada com o uso de substrato SERS. (ROSTRON, GABER, GABER, 2016)

As análises morfológicas do material celulósico se fazem importante na obtenção de dados relativos a tamanho de fibras, alterações microscópicas e nanoscópicas, bem como a influência dos tratamentos químicos e físicos realizados.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV), diferentemente do microscópio óptico, utiliza elétrons ao invés de luz para a formação de imagem. Esse feixe de elétrons é focalizado e varre a superfície da amostra. O uso de elétrons beneficia a resolução e garante visualização de detalhes em escala nanométrica. Assim como no Raman as interações com a amostra causam espalhamentos elásticos e inelásticos e as interações dos elétrons com a amostra irão produzir os sinais através da emissão de elétrons.

A emissão se dá pelo fenômeno de retroespalhamento, que confere a imagem contraste. Esse fenômeno está envolvido com a interação do feixe incidente e o núcleo de átomos. Ocorre também o espalhamento de elétrons secundários, que está relacionado com excitação dos elétrons da camada mais externas dos átomos. Essa condição oferece respostas quanto ao relevo da amostra. Existe também a ocorrência de emissão de raio x. Caso o microscópio possua acoplado a ele uma Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) é possível detectar a presença de elementos químicos na superfície de varredura. Para o MEV tanto os espalhamentos elásticos quanto os inelásticos são importantes na obtenção da imagem. (CANEVAROLO, 2017)

Assim como o MEV, a microscopia eletrônica de transmissão (MET) utiliza feixe de elétrons na obtenção de imagens. Sua resolução é maior e a diferença está em como o feixe é incidido na amostra, uma vez que eles são acelerados e focalizados em um feixe bem fino. Nessa técnica a amostra precisa ter pequena espessura ou estar diluída em caso de soluções. O feixe de elétrons utilizado para explorar a superfície do material transmite um sinal para o detector em uma tela fosforescente e a imagem é projetada através da detecção dos elétrons transmitidos, oferecendo as mais diversas informações que podem ser associadas a características macroscópicas. Os espalhamentos do feixe de elétrons, bem como aberrações cromáticas contribuem significativamente na resolução da imagem obtida pelo MET. (CANEVAROLO 2017)

A análise de polímeros utilizando a técnica de Microscopia de força atômica (AFM), possui vantagem sobre o estudo topográfico da amostra, pela não necessidade de recobrimento da mesma. Com ela é possível obter informações em micro e nanoescala, obtendo imagens em níveis atômicos, informações quanto a homogeneidade da amostra, dados de natureza elétrica e magnética com mapeamento de carga em superfícies que estejam carregadas e realização de medidas de força magnética.

As imagens são obtidas através de repulsão coulombica e se dão pelas forças de atração e repulsão entre a agulha do equipamento e a amostra. Ela pode ser do tipo contato, onde a agulha do equipamento encosta levemente na amostra e é usado em amostras mais resistentes. Pode ser do tipo contato intermitente, em que a agulha oscila sobre a amostra tocando-a suavemente. E existe o modo não contato, em que a agulha do equipamento oscila sobre a amostra sem tocá-la. A diferença entre o modo de operação está associada aos detalhes das imagens obtidas. (CANEVAROLO 2017)

Para informações quanto a cristalinidade, uma técnica bastante utilizada é a Difração de raios x (DRX). Essa técnica é baseada no espalhamento da radiação incidente na amostra que permite a obtenção de dados referente a estrutura cristalina. Os dados são obtidos quando um feixe de raios x incide nos diferentes planos da amostra e sofre difração nos mais diversos níveis do plano cristalino. Isso permite a identificação qualitativa de fases cristalinas, já que elas possuem ângulos de difração específicos, permitindo a identificação de substâncias. A identificação da amostra é possível, pois o feixe incidente possui comprimento de onda capaz de penetrar entre os planos interplanares em sua rede cristalina. E com a difração nos diferentes planos cristalinos é possível determinar as distâncias cristalográficas que obedecem à Lei de Bragg. (CANEVAROLO 2017)

Nas fibras lignocelulósicas, a celulose é o principal componente e tem estrutura cristalina, enquanto outros componentes como a hemicelulose e a lignina são amorfas. A celulose tem uma estrutura cristalina devido à interação de ligação de hidrogênio e forças de van der Waals entre moléculas adjacentes. (PRADO, SPINACÉ, 2015)

O presente trabalho buscou oferecer elementos para reaproveitamento da casca de eucalipto na obtenção de celulose e nanocelulose para aplicação em subprodutos funcionalizados com nanopartículas de prata. A casca residual do eucalipto é uma

matéria prima de fácil acesso para aplicação no estado do Espírito Santo devido à presença do complexo industrial da Suzano, principal produtor de celulose mundial. De modo a minimizar impactos existentes no uso da casca de eucalipto na cadeia produtiva de celulose, sendo esse utilizado em grande volume para queima, que traz como resultado emissão de CO₂ o presente trabalho explorou a reprodução e a previsão de tratamentos menos invasivos aplicados ao resíduo da casca de eucalipto, com a utilização de uma rota mais ecológica do que a usualmente utilizada, bem como adaptações para possível extração e produção de nanocelulose. Nossos estudos se basearam na aplicabilidade de nanopartículas de prata em nanocelulose visando produzir novos materiais para diversificadas funções e para gerar novos estudo analítico destes.

2. OBJETIVOS

OBJETIVO GERAL

Investigar parâmetros na síntese de nanocelulose oriunda da casca de eucalipto e funcionalização com nanopartículas de prata.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Extrair celulose de resíduo agroindustrial casca do eucalipto;
- Produzir nanocelulose vegetal a partir da celulose extraída da casca do eucalipto;
- Analisar eficiência qualitativa da extração de celulose e obtenção de nanocelulose através das técnicas de Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Difração de Raio X (DRX);
- Obter nanopartícula de prata através do reagente de Tollen e analisar obtenção via técnicas de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Espectroscopia no Ultravioleta Visível UV-Vis;
- Funcionalizar nanocelulose de referência *in situ* com nanopartícula de Prata em diferentes condições;
- Analisar eficiência qualitativa da funcionalização de nanocelulose com nanopartículas de prata através das técnicas Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difração de Raio X (DRX), Microscopia de Força Atômica (ATM) e Raman

3. MÉTODOS

3.1 EXTRAÇÃO DE CELULOSE A PARTIR DA CASCA DE EUCALIPTO

Para extração de celulose utilizou-se a metodologia de Silva e colaboradores 2022, que realizaram um desenho experimental (DOE) e modelação estatística na extração de celulose da casca de coco, de modo a observar relevância do mesmo tratamento para a casca de eucalipto

As cascas de eucalipto foram obtidas a partir de cortes de árvores locais no município de Serra, ES. As mesmas foram lavadas em água corrente abundante para retirada de sujidades, descamadas e secas em estufa a 60°C por 48h. Após secagem foram trituradas em moinho de facas Retesch SM300 com peneira de 0,5 mm. As fibras trituradas foram passadas em peneira de 425 µm.

Em cinco gramas de cascas de eucalipto moída (CEM) foram adicionados 200 mL de solução de Hidróxido de sódio (NaOH) 1% m/v e colocado em autoclave vertical Primatec com pressão variando de 1 a 1,5 Kgf/cm² e temperatura variando entre 120°C e 127°C, durante 20 minutos. Logo após a casca foi lavada e filtrada até a obtenção de pH neutro do filtrado indicando remoção de solúveis em água. À polpa resultante da etapa anterior foram adicionados 50 mL de solução de Hipoclorito de sódio (NaClO) a 0,60% v/v e 5 gotas de Ácido acético glacial PA. O sistema foi mantido sob agitação a 250 rpm por 8h e 42 min. O material resultante, casca de eucalipto tratada (CET), foi filtrado até a obtenção de pH neutro e seco em estufa a 60 °C por 24 horas.

3.1.1 Caracterização do material obtido a partir da casca de eucalipto

Para elucidar a estrutura molecular do material obtido as amostras Casca de eucalipto moída (CEM), Casca de eucalipto tratada (CET) e uma amostra de Celulose Vegetal (CV) de referência na porcentagem de 90% de celulose, doada pela empresa Suzano ES, foram submetidas às seguintes análises:

Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR): Os espectros de infravermelho das amostras foram obtidos no espectroscópio AGILENT CARY 630 utilizando como parâmetros 128 scans e resolução de 4 cm⁻¹, com cristal

horizontal de seleneto de zinco (ZnSe). O intervalo de número de onda utilizado foi de 4000 a 650 cm^{-1} .

Difração de Raio X (DRX): Os difratogramas (DRX) foram obtidos no equipamento Shimadzu 600 usando uma radiação Cu-K α (λ 1.5418 Å) e com ângulo de difração 2θ na faixa de 5 a 40° em intervalo de 0,04°.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV): As amostras foram recobertas por uma fina camada de ouro por 2 minutos com gás argônio como carreador e secos a fim de tornar a superfície condutora a análise foi realizada no equipamento da JEOL JSM-6610LV, utilizando voltagem de aceleração do feixe de elétrons variando de 10 kV a 20kV.

3.2 OBTENÇÃO DE NANOCELULOSE A PARTIR DE CASCA DE EUCALIPTO TRATADA.

A partir do material obtido anteriormente, (CET), realizou-se etapa de tratamentos físico e químicos para obtenção de nanocelulose. Os parâmetros físicos utilizados foram desenvolvidos por Silva e colaboradores (2022), com desenho experimental utilizando a casca de coco. Foram utilizados no presente trabalho tais parâmetros e adaptações de modo a observar relevância de tratamento similar para o uso de outros resíduos celulósicos na obtenção de nanocelulose.

3.2.1 Tratamento físico.

A amostra CET foi misturada com água ultrapura e esferas de vidro de 4 mm na proporção de 1:10 e agitada em agitador orbital a 250 rpm por 15h e 26 min para moagem e obtenção de nanocelulose. Foi realizada também a extrapolação desse tempo para 40h de modo a observar se com o aumento do tempo de tratamento físico há alterações significativas no tamanho da fibra. Após a moagem, as amostras de nanocelulose obtidas, (NCO15) e (NCO40), nos diferentes tempos, foram centrifugadas a 5000 rpm – RFC de 3074 x g, por 5 minutos. A parte superior do centrifugado foi recolhido e seca em estufa a 60°C por 24h e posteriormente caracterizado.

3.2.2 Tratamento químico

Após caracterização as amostras (NCO15) e (NCO40) foram submetidas a tratamento químico e térmico com a exposição a diferentes concentrações de Ácido sulfúrico (H_2SO_4) em 20% v/v e 30% v/v, na proporção de 1:20 de amostra para solução de ácido sulfúrico nas diferentes concentrações. O sistema foi mantido em aquecimento a 50°C. Diferentes tempos também foram empregados com exposição das amostras por 60 min e 120 min como mostrado na tabela abaixo: (Tabela 1)

Tabela 1: Tratamento químico para obtenção de nanocelulose.

Amostra	Código	Concentração de H_2SO_4 v/v	Tempo (min)
(NCO15)	NC1	30%	60
	NC2		120
	NC3	20%	60
	NC4		120
(NCO40)	NC5	30%	60
	NC6		120
	NC7	20%	60
	NC8		120

Após transcorrido os tempos as amostras foram lavadas até pH neutro, centrifugadas a 5000 rpm por 5 minutos. A parte superior foi retirada e colocada para secar em estufa a 60°C por 24h e posteriormente as amostras obtidas foram caracterizadas.

3.2.3 Caracterização do material obtido a partir da casca de eucalipto tratada por tratamento químico e físico.

Para verificação da obtenção de nanocelulose pela metodologia empregada as amostras obtidas dos tratamentos físicos, Nanocelulose obtida com 15h e 26 min (NCO15), Nanocelulose obtida com 40h (NCO40) com posterior tratamento químico, Nanocelulose 1 a 8 (NC1 a NC8), a mostra de celulose vegetal (CV) e uma amostra de Nanocelulose Vegetal de referência (NCR) foram submetidas às análises de Difração de Raio X (DRX), Microscopia eletrônica de varredura (MEV) nas mesmas condições experimentais apresentadas anteriormente. A amostra NCR foi doada pela empresa Suzano.

3.3 FUNCIONALIZAÇÃO DE NANOCELULOSE IN SITU COM NANOPARTÍCULA DE PRATA

A síntese de nanopartículas de prata a partir do método de reagente de Tollen foi baseada no trabalho de Claro e Magalhães (2017) e a síntese *in situ* de nanopartículas de prata em nanocelulose adaptada de Nam e Condom (2014). A metodologia empregada no presente trabalho foi fundamentada na obtenção de nanopartículas de prata através do reagente de Tollen diretamente sobre uma membrana de nanocelulose sem a adição de outros grupos funcionais sobre a superfície da nanocelulose. A nanocelulose de referência (NCR) foi utilizada para a sequência de funcionalização com nanopartículas de prata.

3.3.1 Formação de nanopartícula de prata

Para a verificação da formação de nanopartículas de prata utilizando o método apresentado, foram executadas as seguintes análises

Espectroscopia no ultravioleta visível (UV-Vis): As leituras de absorbância foram obtidas no espectrômetro Bel modelo UV-M51. As nanopartículas de prata foram obtidas através da reação de Nitrato de prata (AgNO_3) 0,5 M com Hidróxido de amônio NH_4OH a 2% de amônia (Reagente de Tollen) e adição de solução de Ácido ascórbico 0,01M. A adição de Ácido ascórbico foi realizada com variação de volume de 0,1 mL até 2,0 mL. A varredura foi realizada para verificação da presença de nanopartículas de prata e definição de volume de Ácido ascórbico utilizado na etapa seguinte.

Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET): As nanopartículas de prata foram obtidas através da reação de Nitrato de prata (AgNO_3) 0,5 M com Hidróxido de amônio NH_4OH a 2% de amônia (Reagente de Tollen) e adição de solução de Ácido ascórbico 0,01M. Uma gota desta suspensão foi depositada em grades de níquel cobertas com Formvar e secas em capela à temperatura ambiente. As amostras foram observadas a 80 kV no equipamento JEOL modelo JEM-1400. As dimensões das nanopartículas formadas foram definidas utilizando o software Image J.

3.3.2 Funcionalização da nanocelulose

A nanocelulose de referência foi dispersa em água destilada com o uso de ultrassom em frequência fixa de 40 kHz por 10 min. A dispersão foi colocada em placa de petri e seca em estufa a 60°C por 24h para obtenção de um filme. O filme obtido foi colocado em banho de solução de hidróxido de sódio em diferentes concentrações de 0,32 M e 0,16 M por 5 min. Após decorrido esse tempo o filme foi adicionado a uma solução de incolor contendo Nitrato de prata (AgNO_3) 0,5 M e Hidróxido de amônio NH_4OH a 2% de amônia (Reagente de Tollen) por 10 min. A obtenção de nanopartículas de prata foi feita diretamente sobre o filme (*in situ*) com deposição por gotas e por spray de 1 mL de uma solução de Ácido ascórbico 0,01 M. O material final foi deixado de molho em tween 80 a 2% v/v por 24h, passou por enxague abundante e foi seco em estufa a 60°C por 24h. Obteve-se ao final quatro amostras de funcionalização *in situ* com nanopartículas de prata (AgNPs) como mostrado na tabela 2. O processo de funcionalização de nanocelulose está esquematizada na figura 7 abaixo.

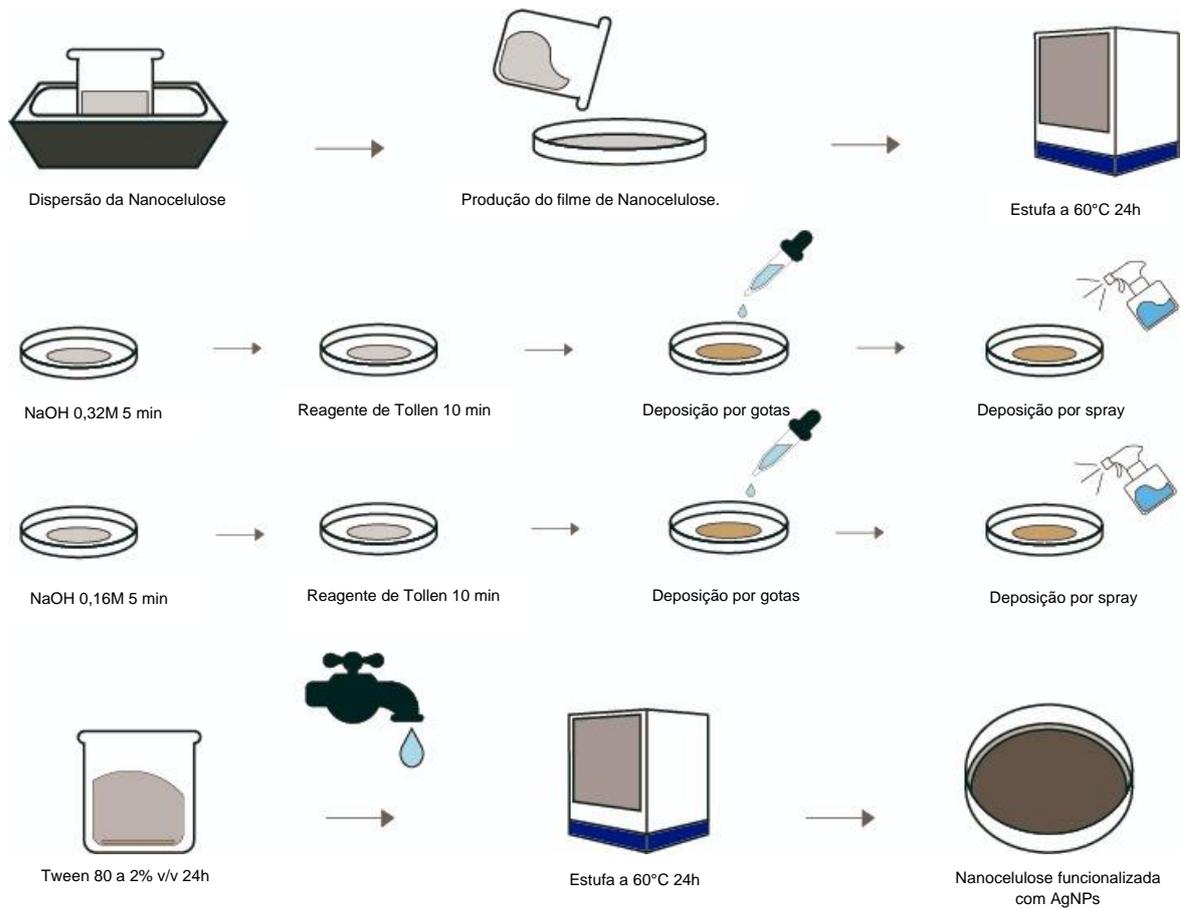


Figura 7: Funcionalização insito de nanocelulose com nanopartículas de prata

3.3.3 Caracterização do material funcionalizado com Nanopartícula de prata.

As nanoceluloses funcionalizadas com nanopartículas de prata nas seguintes condições: exposição a Hidróxido de sódio (NaOH) 0,32 M e 0,16 M e com deposição em gotas (G) e em spray (S). (016GR), (016SR), (032GR), (032SR). (Tabela 2) Para caracterização do material obtido foram realizadas as seguintes análises em relação as nanoceluloses funcionalizadas e a referência (NCR), Microscopia eletrônica de varredura (MEV), nas mesmas condições experimentais apresentadas anteriormente. A Difração de raio x foi realizada para essas amostras com 2θ variando de 5 a 90°.

Tabela 2: Funcionalização de nanocelulose *in situ*

Amostra utilizada	Concentração de NaOH em M	Código
NCR	0,16	016G
		016S
NCR	0,32	032G
		032S

Raman confocal acoplado a Microscopia de Força Atômica (AFM): As amostras foram acomodadas em placas de vidro para análise em microespectrômetro Witec modelo 300. Na análise de Raman e AFM a leitura foi realizada no mesmo utilizando a lente Zeiss com aumento de 20x/0.4. Os espectros Raman foram obtidos utilizando laser de 532 nm com acumulação de 10, tempo de integração de 0.5 s e grade G1: 600 g/mm BLZ=500 nm. Para análise AFM foi utilizado o modo de não contato de 42 N/m, 285 kHz, leitura de área de 25 μm^2 com 512 pontos por linha e 512 linhas por imagem.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 EXTRAÇÃO DE CELULOSE A PARTIR DA CASCA DE EUCALIPTO

Atualmente dada a importância no aproveitamento de biomassas do ponto de vista ambiental, econômico, energético e de obtenção de novos produtos é considerável que se invista em melhorias de processos já existente, inclusive a redução de seus impactos. Assim é viável que se busque alternativas para o melhor aproveitamento e novas designações para a biomassa de eucalipto presente no processo da indústria de papel e celulose.

A casca de eucalipto é um resíduo presente nas atividades industriais do Estado do Espírito Santo. De forma a diminuir os impactos ambientais e não onerar o processo de extração de celulose já existente, o presente estudo pretendeu verificar a aplicação de processos mais limpos para a obtenção de celulose a partir da casca de eucalipto já presente na planta industrial e de fácil acesso logístico quando comparada com as demais biomassas ligninocelulósicas. Sendo assim o estudo em questão abre precedentes de uma nova exploração industrial para a confecção de novos produtos com propriedades distintas e superiores à celulose como por exemplo a nanocelulose.

4.1.1 Caracterização do material obtido a partir da casca de eucalipto.

A técnica de espectroscopia no infravermelho (FTIR) é capaz de esclarecer pelas interações de absorção nas diferentes regiões do infravermelho, os tipos de ligações presentes nas amostras. Como a absorção de diferentes ligações ocorrem em diferentes frequências, a análise foi realizada de modo a observar alterações que indique a eficiência da extração da celulose da casca de eucalipto nas condições estudadas. (SILVERTEIN *et al* 1916)

Na verificação qualitativa da eficiência da metodologia, aplicada na extração da celulose, através da análise espectroscópica FTIR foi possível identificar as bandas características da celulose e as alterações químicas após o tratamento imposto, de acordo com os grupos funcionais presentes na celulose, hemicelulose e lignina. (Figura 8)

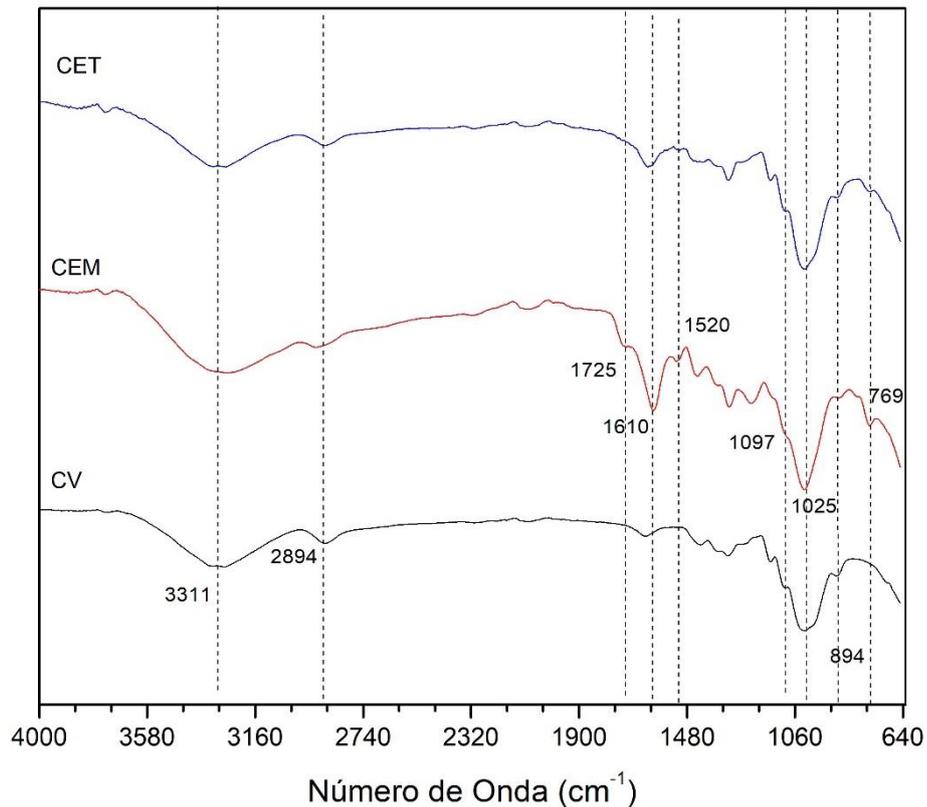


Figura 8: Espectros de FTIR. CV- Celulose Vegetal de Referência; CEM Casca de eucalipto moída; CET Casca de eucalipto tratada.

Foi possível assim observar que parte da hemicelulose e lignina foram removidas pela diminuição de respostas referentes às deformações presentes nas amostras quando CEM para CET são comparadas. A intensidade em 769 cm^{-1} referente a deformação angular fora do plano de C-H presente na lignina é menor, o mesmo ocorre com a intensidade em 1610 cm^{-1} e 1520 cm^{-1} referente a deformação axial C=C em anéis aromáticos também presentes na lignina e ausência de sinal em 1725 cm^{-1} , referente a deformação axial de C=O da hemicelulose e lignina. Sinais esses que estão ausentes em CV ou bem suprimidos como a banda em 1610 cm^{-1} , indicando maior pureza da amostra.

Outras bandas presentes no espectro FTIR serviram para expor características de absorção presentes na celulose, como a banda em 3311 cm^{-1} e 2894 cm^{-1} associadas a deformação axial O-H e C-H respectivamente, a banda 894 cm^{-1} associadas à ligação β -glicosídica. Em 1097 cm^{-1} é visualizado um sinal de deformação axial simétrica de ligações glicosídicas (C-O-C) e em 1025 cm^{-1} deformação axial (-C-O-).

Assim com a interpretação da análise de FTIR foi possível preconizar qualitativamente que o tratamento com a utilização de menores quantidades de reagentes químicos como propõe Silva e colaboradores 2022, possui certo grau de efetividade na extração de celulose da casca de eucalipto, com a diminuição dos sinais referentes a presença de hemicelulose e lignina. A tabela 3 destaca as bandas observadas, bem como suas atribuições.

Tabela 3: Bandas características presentes na celulose, hemicelulose e lignina.

Bandas (cm⁻¹)	Atribuições
3311	Deformação grupo OH
2894	Deformação C-H grupos CH ₂ e CH ₃
1725	Deformação grupo C=O
1610, 1520	Deformação grupo C=C
1097	Deformação grupo C-O-C
1025	Deformação -C-O-
894	Deformação ligação β-glicosídica
769	Deformação C-H fora do plano

(SILVERTEIN *et al* 1916) (TROEDEC *et al* 2009)

A técnica de difração de raio X permite a investigação de orientações cristalográficas, tamanho de partículas e diferenciações em moléculas que possuem polimorfismos como é o caso da celulose. (SASSI; CHANZY,1995). Para uma comparação qualitativa o perfil com as difrações da celulose vegetal, casca de eucalipto moída e casca de eucalipto tratada onde foi possível notar que as contribuições de difrações são semelhantes e condizentes com as esperadas para a celulose e seus planos cristalográficos. (Figura 9)

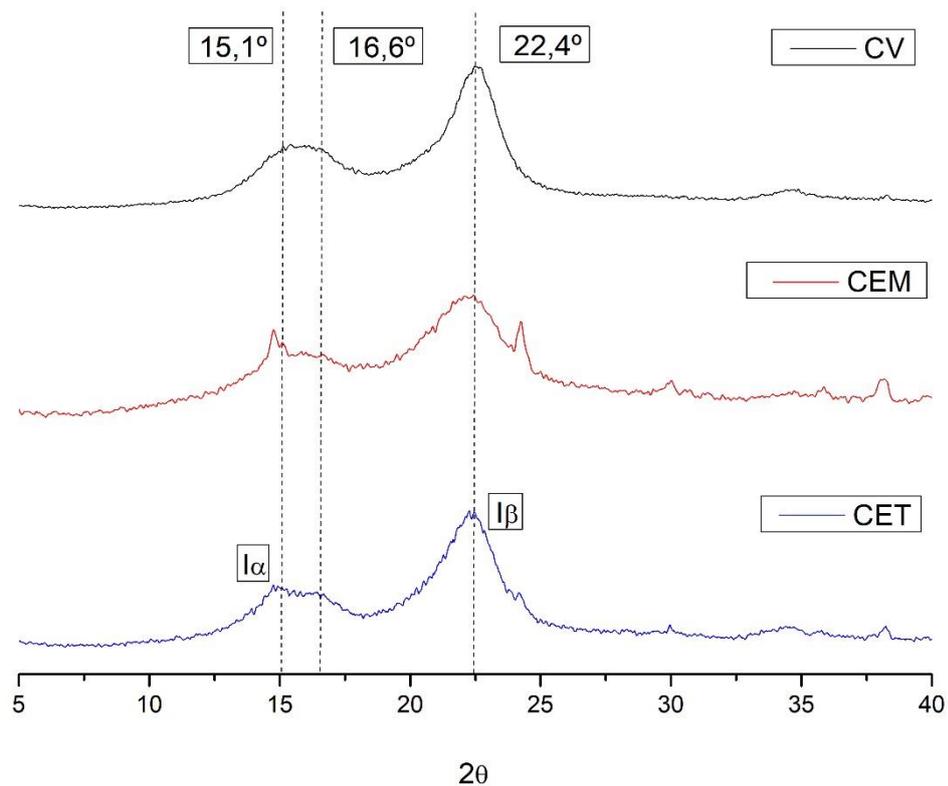


Figura 9: Difratograma DRX. CV- Celulose Vegetal de Referência; CEM Casca de eucalipto moída; CET Casca de eucalipto tratada.

As contribuições e as proporções qualitativas apresentadas nas amostras CV, CEM e CET se adequam ao esperado uma vez que esses são os alomorfos nativos e se apresentam nesse padrão de disponibilidade em celuloses vegetais. (VAZQUEZ *et al* 2013). A análise também demonstrou que o tratamento empregado para extração de celulose como o recozimento foi capaz de interconverter alomorfo I α em alomorfo I β . (STURCOVA *et al*, 2004)

O índice de cristalinidade (CI) para amostras celulósicas é um parâmetro de grande importância devido às características que se pretende na obtenção de subprodutos. Esse parâmetro implica em como a celulose se comportará, pois, a cristalinidade interfere, por exemplo, no grau de intumescimentos das fibras. (D'ALMEIDA, 1988) O índice de cristalinidade, segundo Segal e colaboradores 1959, é dada pela relação entre as intensidades de regiões amorfas e cristalinas da celulose e de acordo com o descrito na equação 1. Desta forma calculou-se os índices de cristalinidade de CV, CEM e CET. (Figura 10)

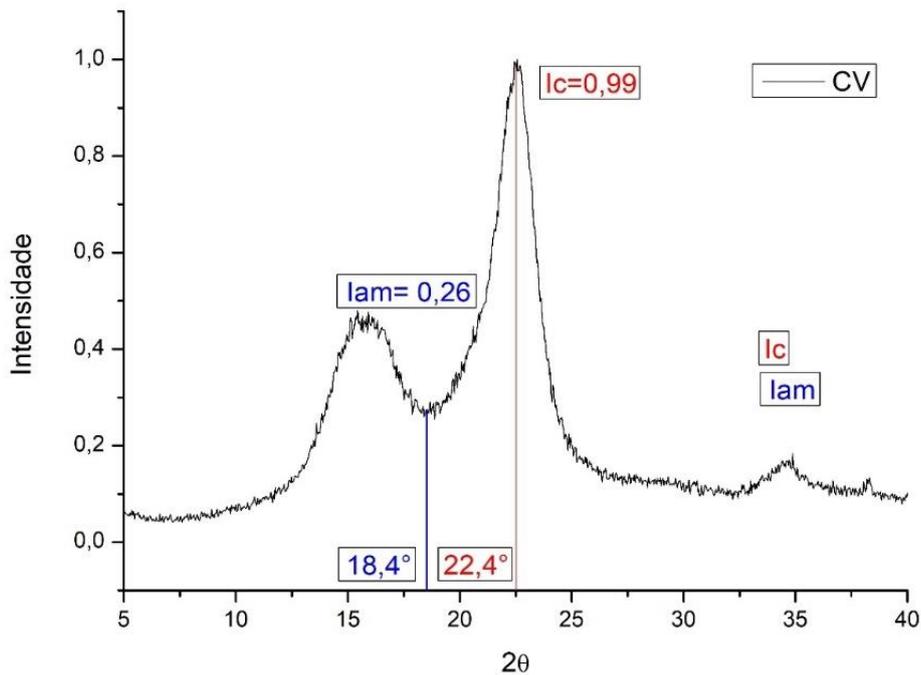


Figura 10: Intensidades de regiões amorfas (I_{am}) e cristalinas (I_c) da celulose

$$CI = \frac{I_c - I_{am}}{I_c} \cdot 100 \% \quad \text{Equação -1}$$

sendo,

CI= Índice de cristalinidade

I_{am} = mínimo de intensidade na região amorfa próxima a 18°;

I_c = máximo de intensidade na região cristalina entre 22°e 23°.

A tabela 4 reporta o índice de cristalinidade calculado das amostras antes de depois do tratamento realizado, CEM e CET respectivamente, assim como a relação com material de referência CV. O índice de cristalinidade da amostra após tratamento apresentou um aumento de 54% para 73%, relacionado a retirada de hemicelulose que apresenta ausência de cristalinidade e da lignina considerada uma resina amorfa. (DAVISON *et al* 2013). O aumento desse índice após tratamento com a equiparação da cristalinidade em relação a CV, corrobora a o observado na técnica de FTIR.

Tabela 4: Índice de Cristalinidade calculado para CV, CEM e CET

Amostra	CI_{cal} (%)
CV	73
CEM	54
CET	73

CI_{cal} (%): Índice de cristalinidade calculado

O difratograma mostra semelhanças entre a referência CV, CEM e CET, porém há alterações referentes a cristalinidade das amostras devido a interferência da lignina e hemicelulose presente na amostra, sugerindo que houve a retirada de parte desses componentes após o tratamento empregado.

A análise das imagens obtidas pela microscopia MEV evidencia as características da casca de eucalipto antes do tratamento (CEM) com as fibras organizadas paralelamente, empacotadas e a presença de uma camada que recobre essas fibras. Ao passo que após o tratamento em CET existe a alteração da exposição das fibras com a diminuição do empacotamento, menor recobrimento das fibras pela lignina e hemicelulose, qualificado pela FTIR e uma maior desorganização das fibras indicando que houve a diminuição das interações intramolecular e intermolecular com hemicelulose e lignina responsáveis pela maior resistência da parede celular vegetal. (Figura 11) Essa desorganização não interferiu tão significativamente para a diminuição do índice de cristalinidade pois, a remoção de lignina e hemicelulose diminuiu a intensidade I_{am} da região amorfa e por consequência aumentou o CI de CET. Foi evidente que as fibras de celulose estão mais exposta, porém os parâmetros utilizados para extração da celulose não possibilitam uma extração tão eficaz em relação a exposição das fibras como observadas em CV que possui fibras desassociadas umas das outras, desordenadas, bem como a ausência de recobrimentos das fibras pela hemicelulose e lignina.

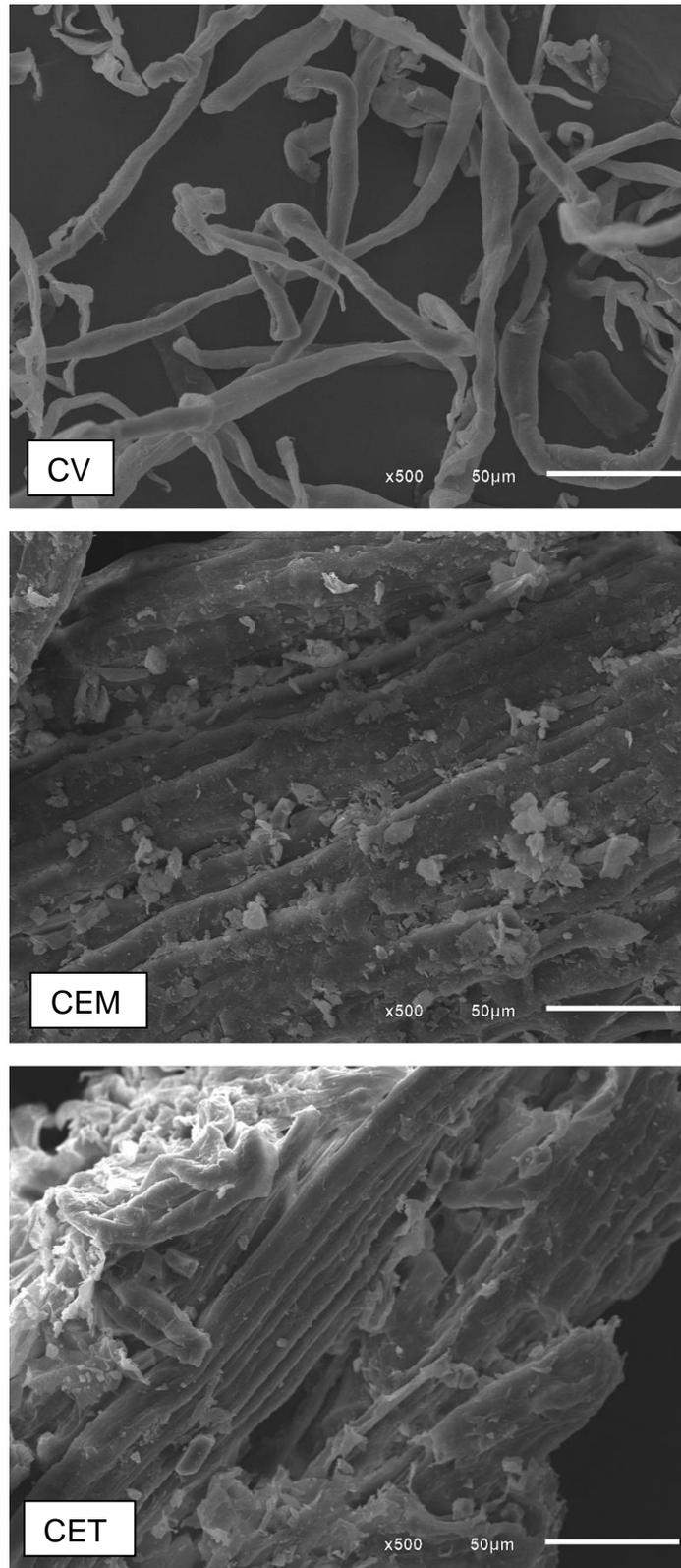


Figura 11: MEV das amostras CV- Celulose Vegetal de Referência; CEM Casca de eucalipto moída; CET Casca de eucalipto tratada.

4.2 OBTENÇÃO DE NANOCELULOSE A PARTIR DA CASCA DE EUCALIPTO TRATADA.

A produção de nanocelulose vem sendo amplamente estudada devido suas características, aplicabilidade e por consequência valor agregado. A obtenção de nanocelulose a partir de metodologia ecológica traz uma nova vertente para futuros negócios. Existe uma elevada busca pela valorização de resíduos ligninocelulósicos, bem como uma cobrança para a diminuição dos impactos na extração da celulose e confecção de subprodutos.

O tratamento físico se mostrou eficaz para o tratamento de biomassa de coco de acordo com Silva e colaboradores (2022) e alternativas para o melhoramento de processos já existentes na obtenção de nanocelulose, via tratamento químico, também foram abordadas de forma a investigar novas dinâmicas na produção de nanocelulose.

4.2.1 Caracterização do material obtido a partir da casca de eucalipto tratada por tratamento químico e físico.

4.2.1.1 Tratamento Físico

A nanoceluloses obtidas após aplicação de tratamento físico foram analisadas por microscopia (MEV) para avaliação do potencial do método empregado. Na comparação qualitativa entre as amostras NCR, NCO15 e NCO40. Vale ressaltar a característica mais dura da casca de eucalipto quando comparada a outras biomassas como a casca do coco.

A característica do material seco obtido NCO15 e NCO40, após tratamento físico é mostrado na Figura 12.

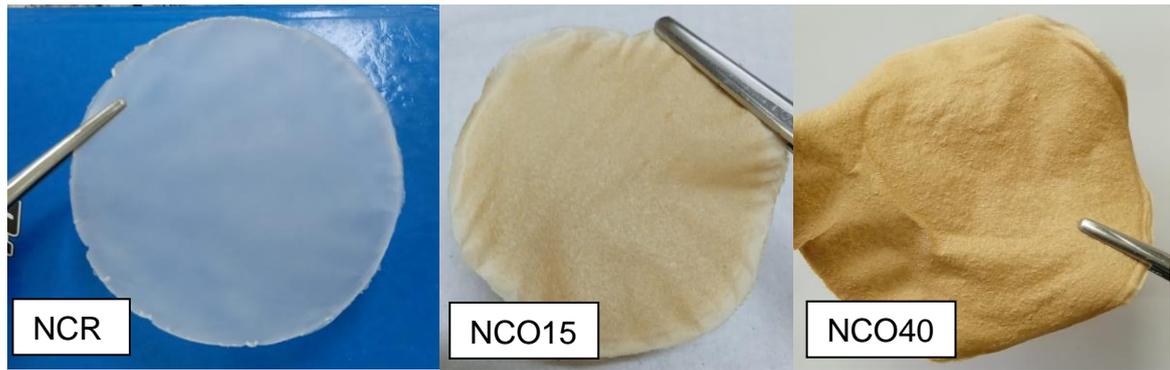


Figura 12: Nanocelulose de referência (NCR) e Nanoceluloses obtida nos diferentes tempos de tratamento físico. NCO15: Nanocelulose obtida em 15h e 26min. NCO40: Nanocelulose obtida em 40h.

Analisando as características de NCR, NCO15 e NCO40, macroscopicamente foi perceptível que ambas formam filme, porém o aspecto do filme formado se diferencia quanto a granulometria. Diante das imagens de microscopia foi possível visualizar alguns aspectos importantes quanto a eficiência de tratamento físico levando em consideração as 15h e 26 min empregada também para fibra de coco. Para o coco esse tempo foi o suficiente para formação de gel na parte superior do centrifugado ao passo que para o tratamento da casca de eucalipto não houve formação de gel em nenhum dos tempos empregados. (Figura 13)

Os diferentes tempos empregados na moagem mostraram alteração da morfologia das fibras com a variação de NCO15 para NCO40, onde há a produção de algumas nanofibrilas, porém não em quantidades significativas e nem em termos de homogeneidade como mostrado em NCR. A análise de MEV possibilitou constatar que o uso de moagem empregando bolas de vidro pode produzir celulose microcristalina (CMC) onde visualiza-se estruturas com formas mais definidas que não estão presentes na amostra anterior (CET). Aspectos esses coerentes com a CMC.

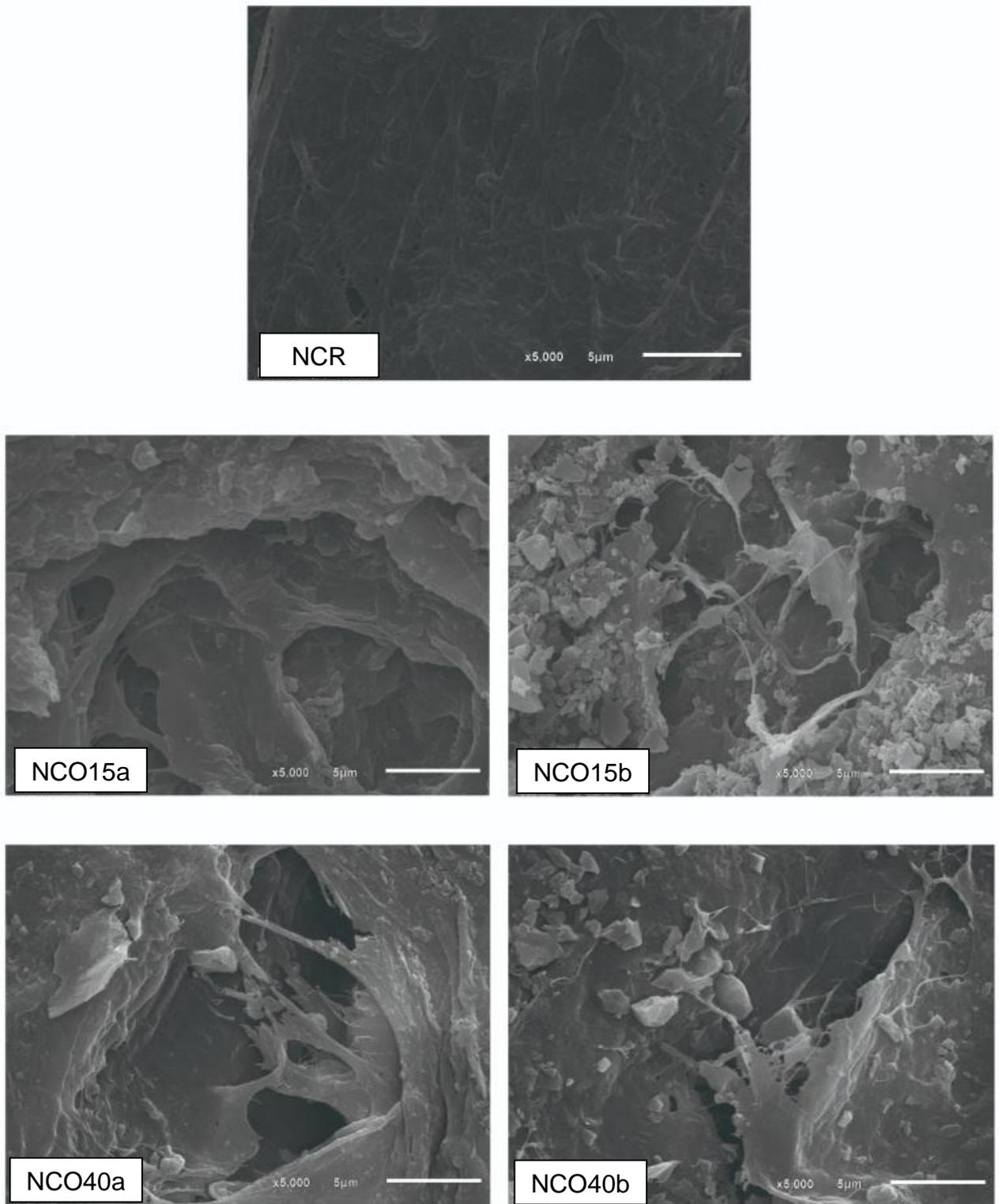


Figura 13: MEV das amostras Nanocelulose de referência (NCR) e Nanoceluloses obtida nos diferentes tempos de tratamento físico. NCO15: Nanocelulose obtida em 15h e 26min NCO40: Nanocelulose obtida em 40h. (a) lado A (b) lado B.

Na análise de DRX foi possível calcular o grau de cristalinidade das amostras, como executado anteriormente, acompanhar e associar as alterações de cristalinidade dado o tratamento físico empregado. Figura 14

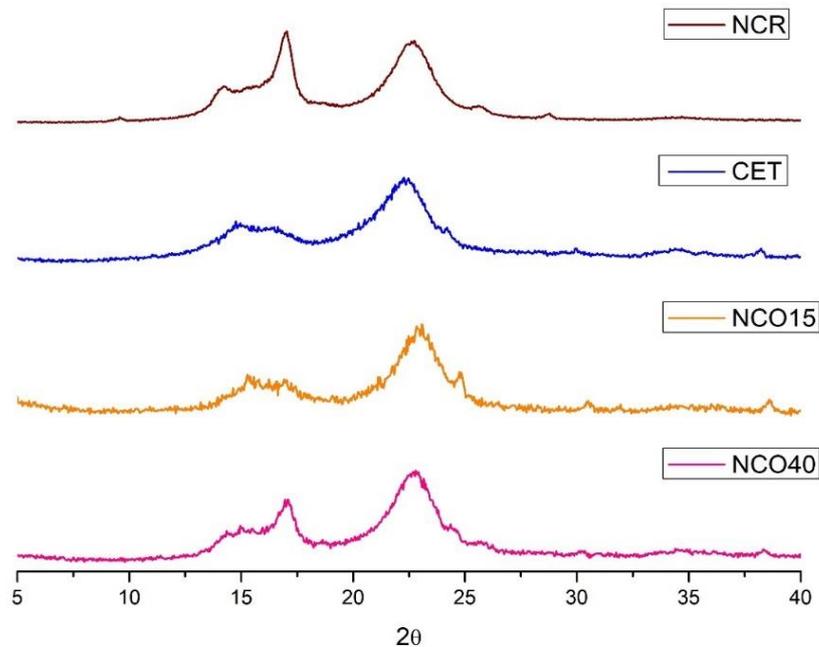


Figura 14:DRX das Nanoceluloses obtida nos diferentes tempos de tratamento físico.NCR Nanocelulose de referência, CET: Casca de eucalipto tratada; NCO15: Nanocelulose obtida em 15h e 26min e NCO40: Nanocelulose obtida em 40h.

A relação entre a presença de alomorfo I α e I β está associada a maleabilidade do material celulósico. Analisando qualitativamente o difratograma expõe que a NCR possui uma relação de maior quantidade de alomorfo I α o que confere a ele uma característica de maleável em relação as demais (CET, NCO15 e NCO40). O que se observa também na figura 12.

Quanto a cristalinidade pode-se afirmar, para polímeros, que quanto maior a ordenação das cadeias poliméricas maior o grau de cristalinidade. (tabela 5) Nesse caso a amostra NCR está mais ordenado que a CET e pode-se supor que o tratamento pra sua obtenção (NCR) logrou êxito na retirada de regiões amorfas e preservou as regiões cristalinas presentes na celulose.

Tabela 5: Índice de Cristalinidade calculado para CET, NCR, NCO15 e NCO40.

Amostra	Cl_{cal} (%)
CET	73
NCR	80
NCO15	85
NCO40	80

CET: Casca de eucalipto tratada, NCR Nanocelulose de referência, NCO15: Nanocelulose obtida em 15h e 26min e NCO40: Nanocelulose obtida em 40h.

O tratamento físico empregado embora não tenha trazido resultados consideráveis para a produção de nanocelulose, tem a capacidade de alterar a cristalinidade do material. O aumento da cristalinidade de CET para NCO15 e NCO40 deve ser considerado diante da destinação que se pretende, no entanto, outro ponto relevante é que com a extrapolação do tempo para 40h de moagem ocorreu a diminuição da cristalinidade o que pode indicar a criação de mais regiões amorfas no material e diminuição da ordenação no polímero resultante.

4.2.1.2. Tratamento Químico

O tratamento físico empregado em tempos diferentes de moagem não trouxe resultados relevantes na obtenção de nanocelulose em níveis satisfatórios, quanto a homogeneidade da amostra e tamanho de nanofibras, a etapa seguinte associou os tratamentos físicos e químicos alterando os níveis de reagentes químicos empregado bem como os tempos de exposição, na produção de nanocelulose. Atualmente altas concentrações de ácido sulfúrico são empregadas na obtenção de nanocelulose por hidrólise ácida em tempos reduzidos. (BARROS, 2017).

As imagens de MEV demonstram a presença de nanofibras de celulose e um aumento, mesmo que pequeno, da quantidade dessas nanofibras quando se associa tratamento físico e químico. No entanto mesmo após o tratamento químico essa obtenção não foi satisfatória em termos de quantidade e homogeneidade da amostra. Após análise no programa ImageJ foi possível mensurar que se trata de nanofibrilas

de celulose, exceto para as amostras NC5 e NC6 onde o aumento obtido não permitiu tal análise qualitativa. (Figuras 15 e 16)

Foi perceptível também que ainda existem muitas fibras em tamanhos microscópicos que mesmo após tratamento químico utilizando 20% e 30% de solução de ácido sulfúrico permaneceram presentes. A eficiência para a obtenção de nanocelulose depende do grau de exposição que as fibras de celulose se encontram e as imagens obtidas corroboram essa afirmação, uma vez que os parâmetros de extração de celulose utilizados e o uso de força mecânica na obtenção de nanocelulose para a casca de eucalipto NCO15 e NCO40 não foram satisfatórias, associado a não retirada eficiente de lignina e hemicelulose.

Nas imagens também foi perceptível alterações quanto a fragilidade das amostras. De NC1 para NC2 o aumento de tempo de exposição com ácido a 30% deixou o produto final mais frágil, o mesmo é observado em NC5 para NC6. Entretanto, o aumento de tempo de NC3 para NC4 com o uso de 20% de ácido mostra uma pequena melhora na obtenção de nanofibras sem fragilizar tanto o material quanto o emprego de 30%.

A utilização de tratamento físico e químico para NCO40 acabou por fragilizar em demasiado a amostra. Dessa forma se faz necessário otimização da etapa anterior de extração ecológica de celulose em casca de eucalipto para que se adeque novos tempos de tratamento físico na obtenção de nanocelulose e ou demais associações de tratamentos químicos que possam ser necessários.

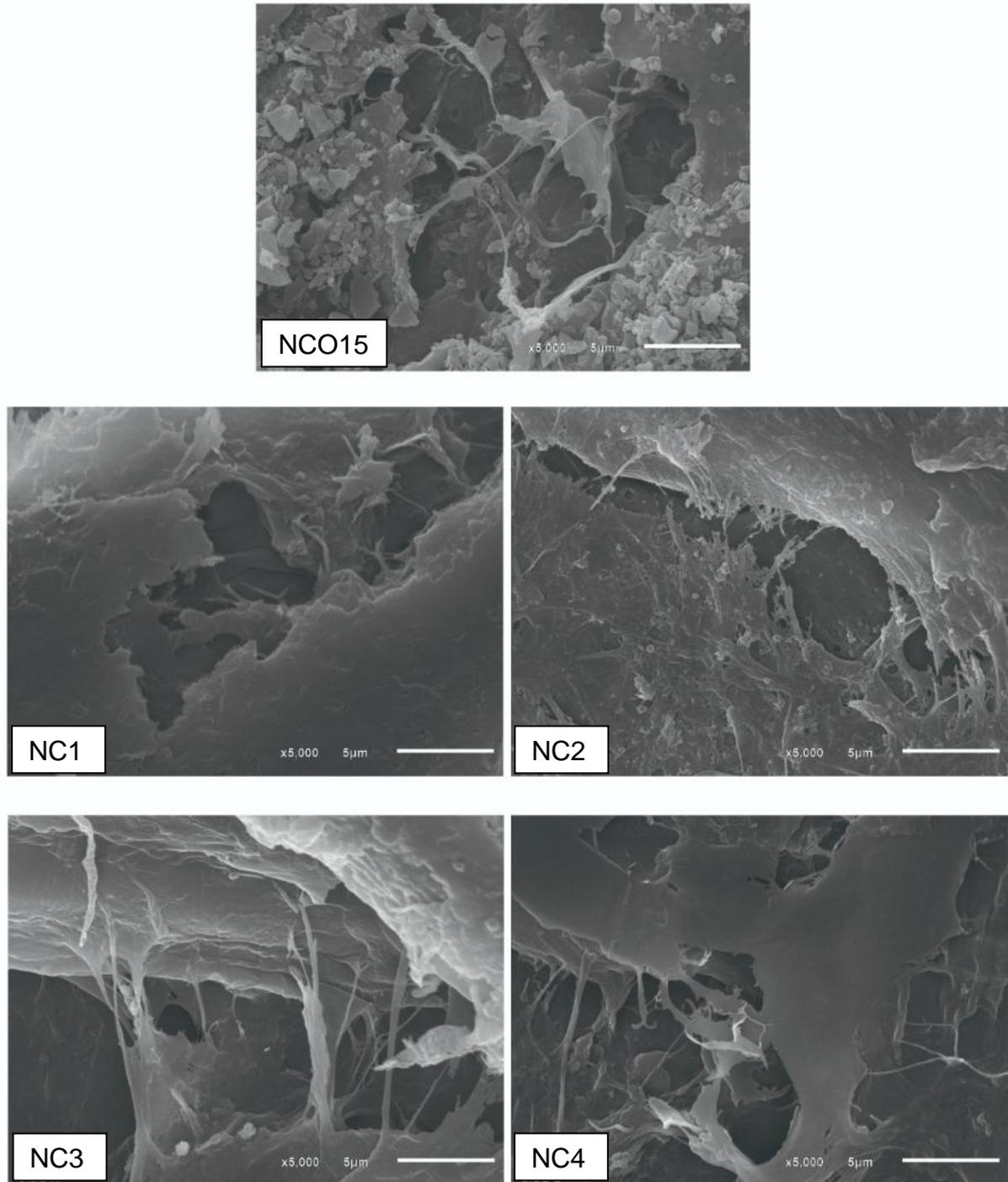


Figura 15: MEV das amostras de Nanocelulose obtida em 15h e 26min e Nanoceluloses obtida após tratamento químico NC1-30/60; NC2-30/120 NC3-20/60 e NC4-20/120. NCX- Concentração de H₂SO₄(%) /tempo de exposição (min)

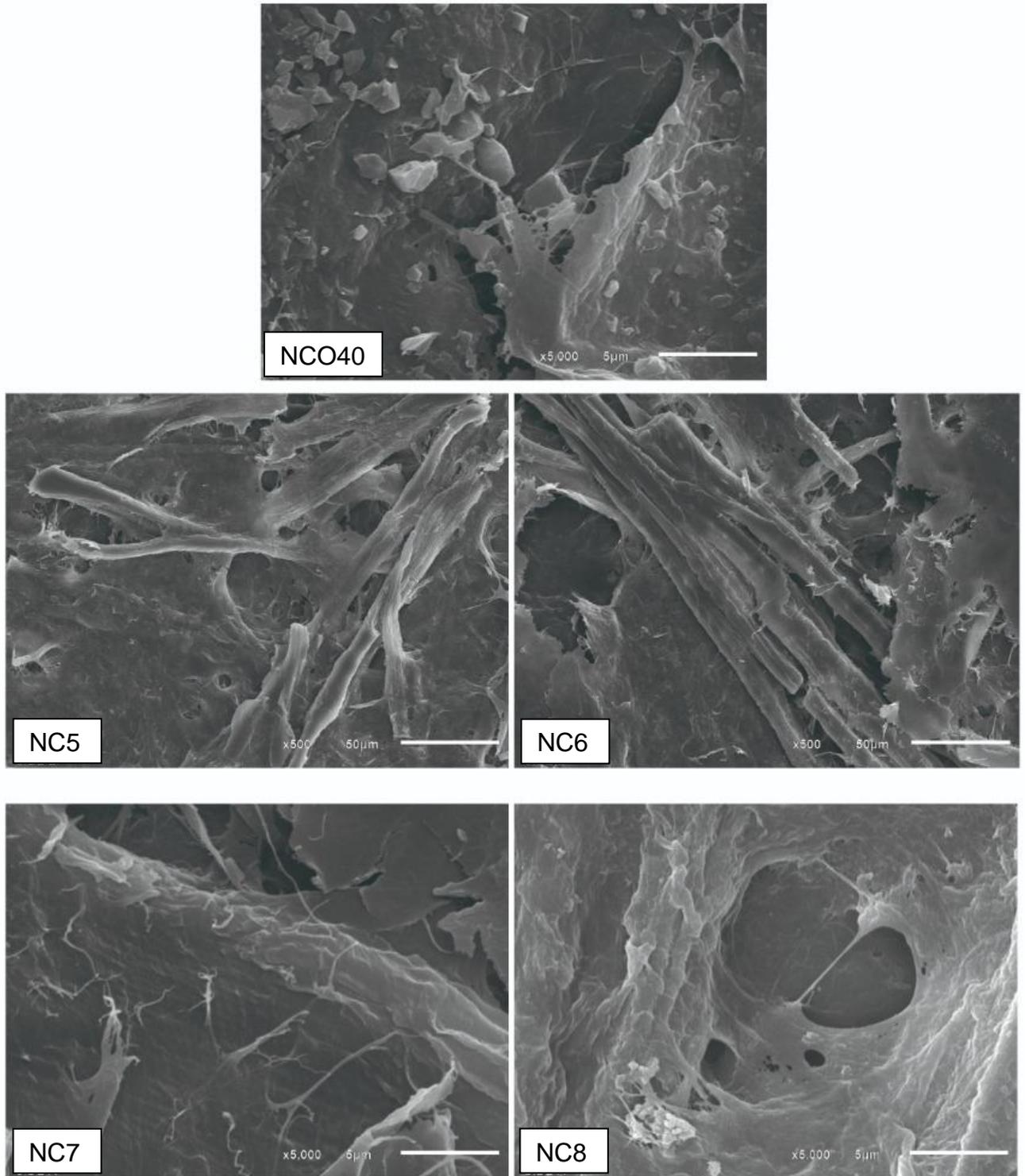


Figura 16: MEV das amostras de Nanocelulose obtida em 15h e 26min e Nanoceluloses obtida após tratamento químico NC5-30/60; NC6-30/120 NC7-20/60 e NC8-20/120. NCX- Concentração de H₂SO₄(%) /tempo de exposição (min)

Na análise dos perfis de DRX foi plausível afirmar que a utilização de ácido sulfúrico a 30% (NC1, NC2, NC5 e NC6) provocou interconversão entre os alomorfos da celulose. (Figura 17) O tratamento químico levou a degradação das cadeias celulósicas e atuou na remoção de partes amorfas preservando as partes cristalinas, uma vez que não houve diminuição brusca de cristalinidade O mesmo foi observado no perfil de NC4 e NC8 onde foi utilizado menor concentração de ácido, porém com exposição em maior tempo. Já nas amostras NC3 e NC7 com o emprego de 20% de ácido e tempo de exposição de 60 min, essa interconversão ou degradação das cadeias celulósicas não foi tão acentuado quanto nas demais amostras.

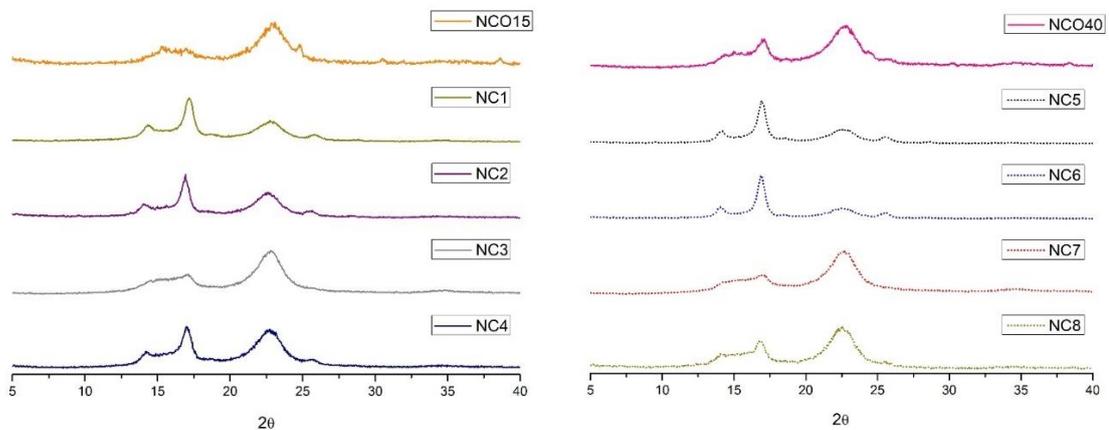


Figura 17: DRX das amostras após tratamento químico nas diferentes condições apresentadas na tabela 1

No sentido de entender as alterações que o tratamento químico, nas condições do estudo, trouxe para as amostras, foi realizado o cálculo de cristalinidade (equação 1) e obteve-se graus de cristalinidade elevados para todas as amostras. (Tabela 6) Mesmo havendo perdas relacionadas ao tratamento químico, o mesmo foi capaz de remover partes amorfas e manter as regiões cristalinas da celulose intactas. O dado de cristalinidade foi relevante pois mesmo que não se tenha obtido nanocelulose de forma satisfatória obteve-se uma celulose microcristalina.(CMC), com o uso dos parâmetros apresentados, sendo a CMC de alta aplicabilidade industrial.

As alterações de nas cristalinidades que devem ser consideradas em futuros estudos para otimização de processos que envolva esse tipo de tratamento.

Tabela 6: Índice de Crítalinidade calculada após tratamento químico para obtenção de nanocelulose.

Amostra	IC _{cal}	Código	Concentração de H ₂ SO ₄ v/v	Tempo (min)	IC _{cal}
(NCO15)	85	NC1	30%	60	77
		NC2		120	75
		NC3	20%	60	82
		NC4		120	75
(NCO40)	80	NC5	30%	60	69
		NC6		120	64
		NC7	20%	60	81
		NC8		120	84

A Figura 18: mostra as características das polpas obtidas após tratamento físico e químico. Característica essa que corrobora com a produção de celulose microcristalina por possuir aspecto de polpa e não de gel.



Figura 18: Polpa obtida após tratamento físico e químico (amostra NC8).

4.3 FUNCIONALIZAÇÃO DE NANOCELULOSE *IN SITU* COM NANOPARTÍCULA DE PRATA

4.3.1. Síntese das nanopartículas de prata

As nanopartículas de prata foram sintetizadas utilizando os reagentes do método de Tollen. A metodologia empregada foi baseada na produção de nanopartículas de prata sobre a nanocelulose, sem o uso de estabilizantes. A funcionalização da nanocelulose foi baseada na capacidade de intumescimento das nanofibras de celulose e seleção do tamanho de nanopartículas que pudessem ficar depositadas entre as nanofibras da celulose. (Figura 19).

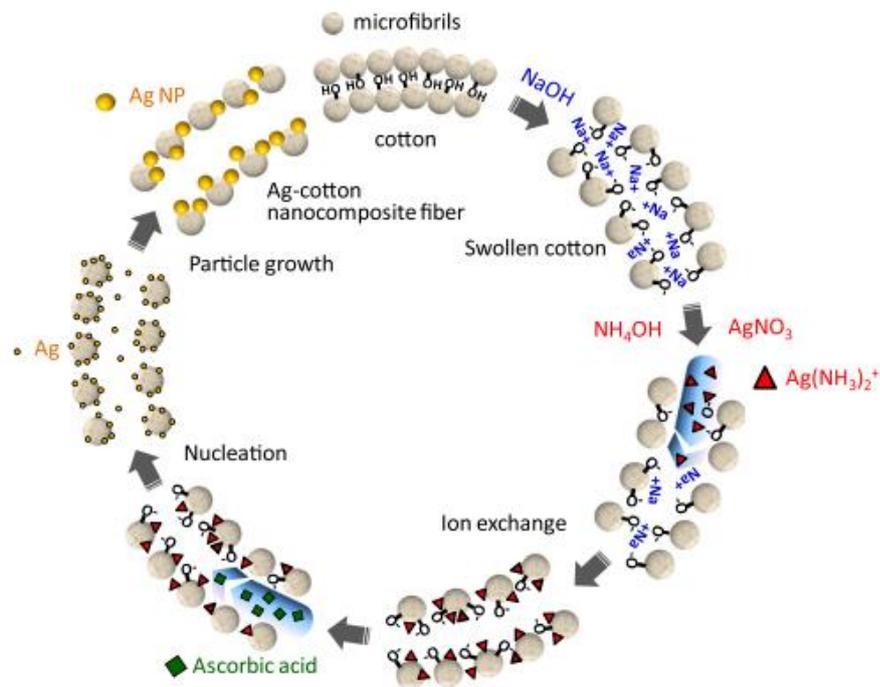
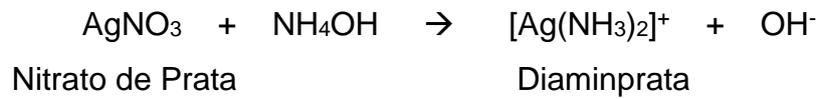


Figura 19: Esquema da síntese *in situ* de Ag NPs em celulose. (NAM, CONDON, 2014)

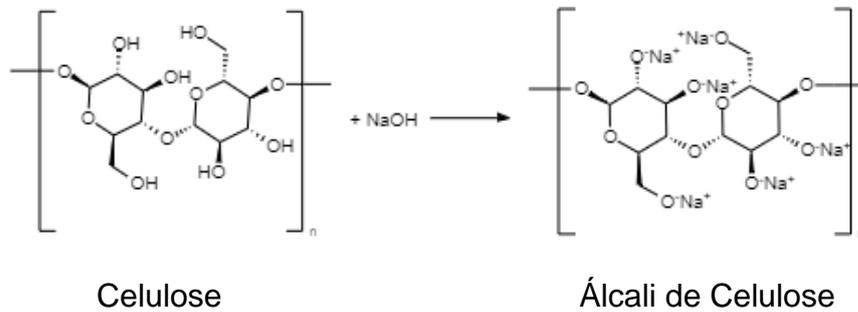
Para produzir AgNPs sobre o filme de nanocelulose, utilizou-se hidróxido de sódio como agente ativante. Quando solvatada pelo hidróxido de sódio, as forças intermoleculares na nanocelulose diminuem e as ligações de hidrogênio entre as fibras são quebradas. Como o hidróxido de sódio possui pouco volume sua adição não solubiliza a nanocelulose. O intumescimento das fibras então abre espaço entre as mesmas permitindo que, em seu estado de ativação, outros reagentes percolem, se propaguem e penetrem mais facilmente pela nanocelulose.

Com o intumescimento das fibras pelo agente de ativação, a adição do reagente de Tollens, ainda que mais volumoso, consegue atingir mais facilmente níveis da fibra para que ocorra a reação posterior de obtenção de nanopartícula de prata entre as fibras da nanocelulose. Com a nanocelulose intumescida com o reagente de Tollens a adição de ácido ascórbico permite a formação de AgNPs, entre as fibras, atuando como agente redutor na prata que fica retida na nanocelulose. Abaixo tem-se a sequência de reações envolvidas no processo.

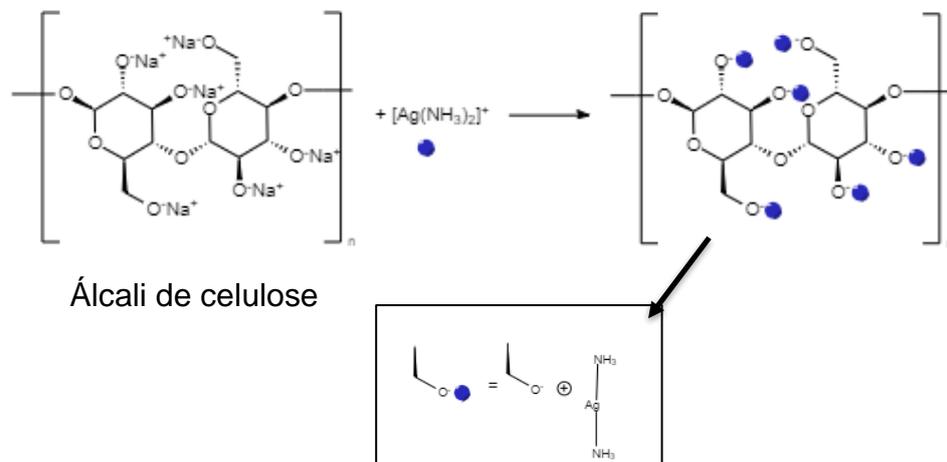
(Reagente de Tollens) - Reação espelho de prata:



1ª etapa: Alcalinização da celulose

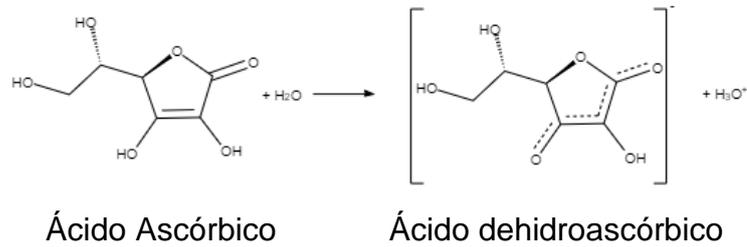


2ª etapa: Adição o Reagente de Tollens:

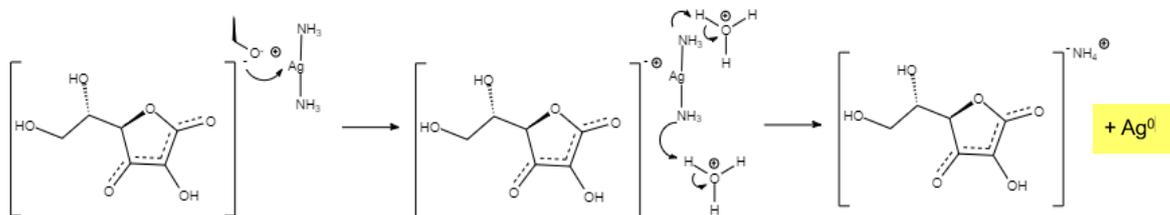


3ª etapa: Adição de agente redutor Ácido Ascórbico e obtenção de nanopartícula de prata *in situ*

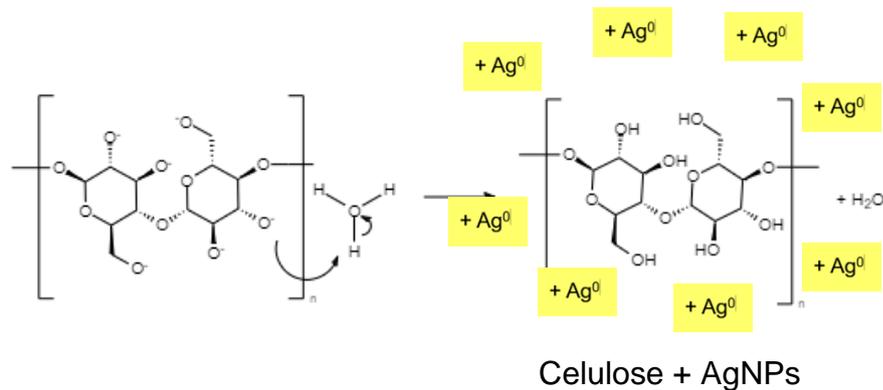
Dissociação do Ácido ascórbico



Adição do ácido ascórbico



Obtenção de Nanopartícula de prata sobre as fibras da nanocelulose



A espectrometrias UV-Vis foi utilizada para comprovação de formação de AgNPs. Ao analisar o espectro constatou-se a formação, uma vez que houve absorção entre 350 e 600 nm valores esses associados aos diversos tipos de nanopartículas de prata, seus tamanhos e a dispersão em solução. (Figura 20) (SANTANA, ZAIA 2006) Essas absorções estão associadas às vibrações plasmônicas, onde os elétrons livres em nanoestruturas metálicas expostas sofrem excitação óptica. (KRAVETS, *et al.*, 2018) A banda proeminente em 300 nm é referente a excesso de reagente de Tollen utilizado.

A ressonância das nanopartículas de prata ocorre na região do visível, apresentando coloração específicas. O alargamento da banda de absorção indica que há presença

de prata no estado metálico. Fato esse observado durante a adição de agente redutor ácido ascórbico à solução, que apresentou coloração levemente amarelada, porém tornou-se mais escura rapidamente. (KUMAR *et al* 2017)

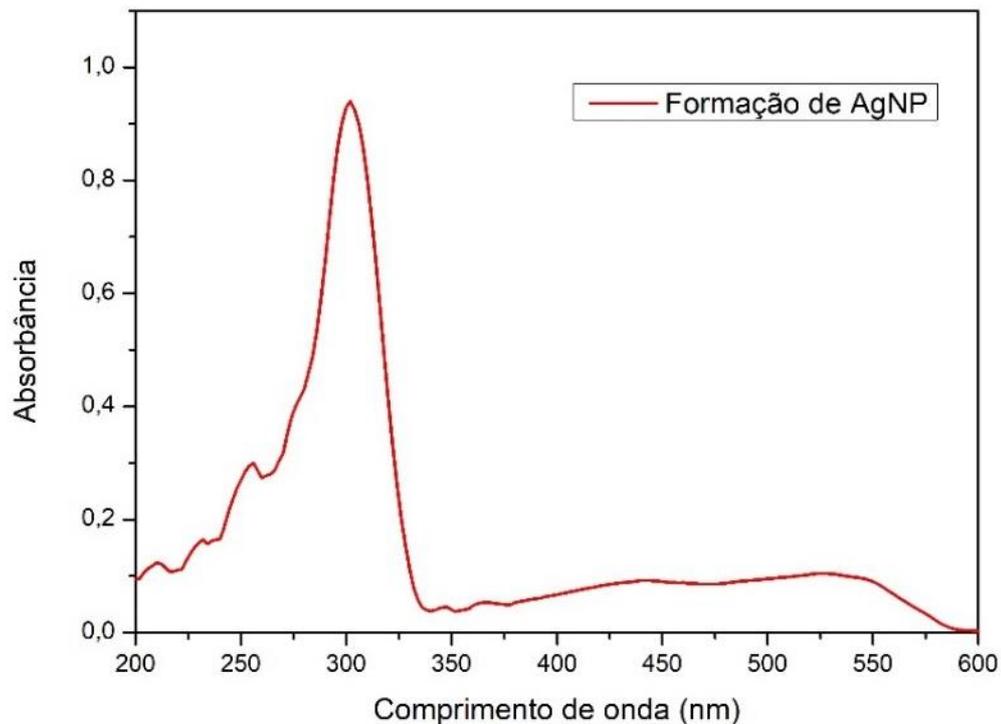


Figura 20: Espectro de UV-Vis da obtenção de nanopartículas de prata pela reação de Tollens.

As imagens de MET validam a obtenção de AgNPs com o uso do reagente de Tollens, sendo possível visualizar a formação de interesse, em escala nanométrica, para execução da etapa de funcionalização de nanocelulose. As medidas realizadas retrataram variações de 10 a 66 nm dos aglomerados de nanopartículas de prata, porém as medidas não denotam os tamanhos das partículas no momento de sua formação no filme de nanocelulose, ao passo que a análise não foi realizada durante a formação *in situ* das nanopartículas, sendo válido ressaltar o não uso de estabilizantes. (Figura 21)

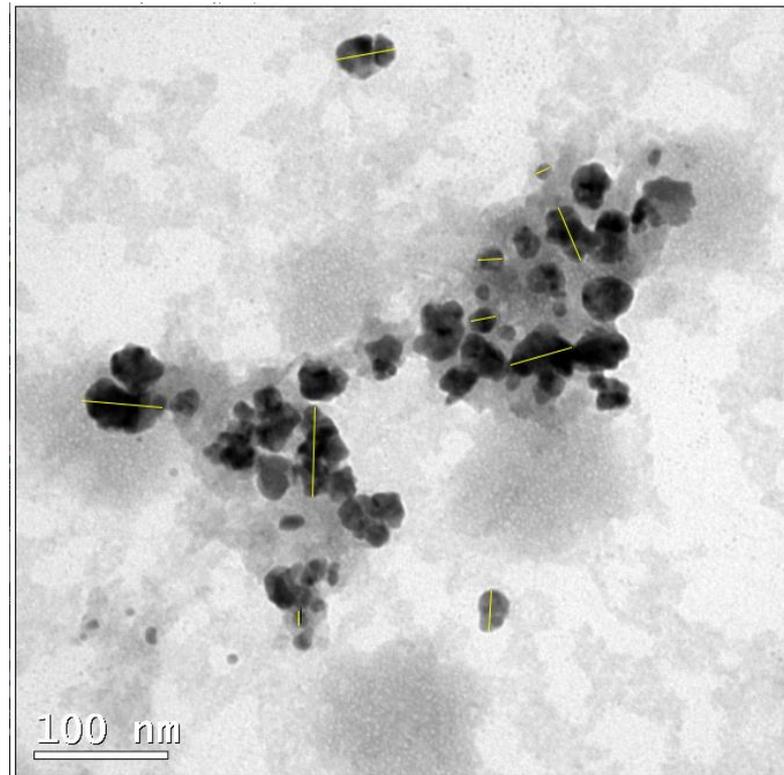


Figura 21: MET da obtenção de nanopartículas de prata pela reação de Tollens

4.3.2 Funcionalização da nanocelulose

O uso do hidróxido de sódio nas condições utilizadas, 0,32 M e 0,16 M, e com exposição de 5 min, interferiu tanto na resistência do material para a execução das etapas seguintes, como na rugosidade e características da celulose, podendo com sua ação química, ter tornado a celulose mais amorfa. A exposição a maior concentração utilizada acarretou em maiores prejuízos a nanocelulose.

As diferentes formas de deposição do agente redutor sobre o filme permitiram visualizar in locu a presença de nanopartículas de prata com coloração amarela. Após a lavagem e secagem houve formação de um filme escuro de depósito de prata. (espelho de prata). Durante a lavagem e quando umedecida percebe-se presença da coloração amarela. Outro ponto que vale ressaltar é que com a passagem do tempo a película se torna cada vez mais escura e prateada, dando a entender que a agregação de prata sobre a superfície continuou acontecendo devido a reação fotoquímica da prata. A figura 22 mostra as características dos filmes nas condições experimentais de funcionalização da nanocelulose.



Figura 22: Aspectos macroscópicos do material obtido a partir da funcionalização de nanocelulose com nanopartícula de prata (antes da lavagem e secagem)



Figura 23: Aspectos macroscópicos do material obtido a partir da funcionalização de nanocelulose com nanopartícula de prata após lavagem e secagem

As imagens de MEV trouxeram à luz a forma que as nanopartículas de prata estavam depositadas sobre a nanocelulose. Embora a coloração das amostras tenha

demonstrado a presença AgNPs as imagens esclarecem que a adição do agente redutor por gotas não forma grandes depósitos de prata, mesmo a amostra estando toda da mesma coloração. Quando observado as imagens das amostras onde o depósito foi feito com o spray nota-se um quantitativo elevado de nanopartículas além de aglomerados. Com esse fato entende-se que as condições de obtenção influenciam diretamente na formação das nanopartículas de prata. (Figura 24)

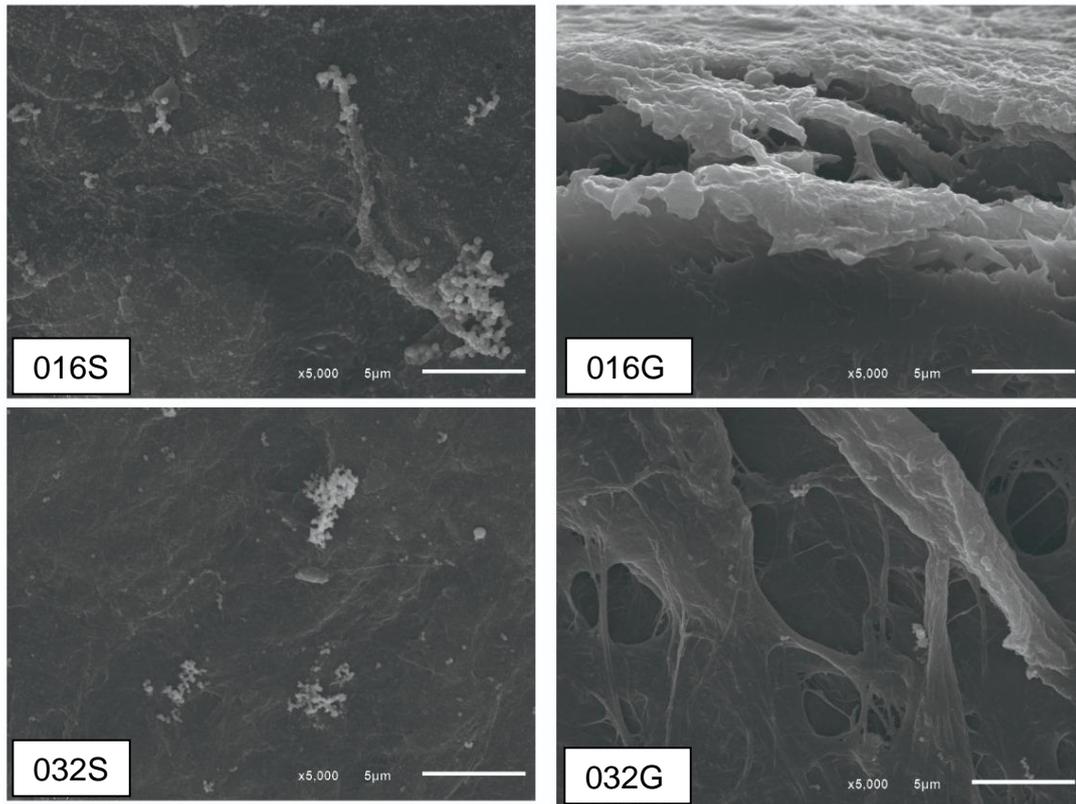


Figura 24: MEV das Nanoceluloses funcionalizadas 016S, 016G, 032S e 032G (Concentração molar da solução de NaOH (S) Spray, (G) Gotas.

A análise de microscopia de força atômica possibilitou a verificação de uma variação de recobrimento de superfície quando se compara NCR a todos os tratamentos aplicados à nanocelulose. (Figura 25) Ocorreu cobertura dos vales presentes na amostra de partida e foi evidenciado que realmente o tratamento básico mais robusto alterou a superfície da nanocelulose deixando-a mais rugosa.

Durante toda a execução da análise foi perceptível superfície brilhante da amostra também em níveis microscópicos e como mostrado abaixo em níveis nanométricos. A ATM permitiu delinear a presença de nanopartículas de prata sobre a superfície da nanocelulose pelo escaneamento de superfícies semiesféricas dando o entendimento de que as AgNPs estavam adsorvidas na superfície da nanocelulose.

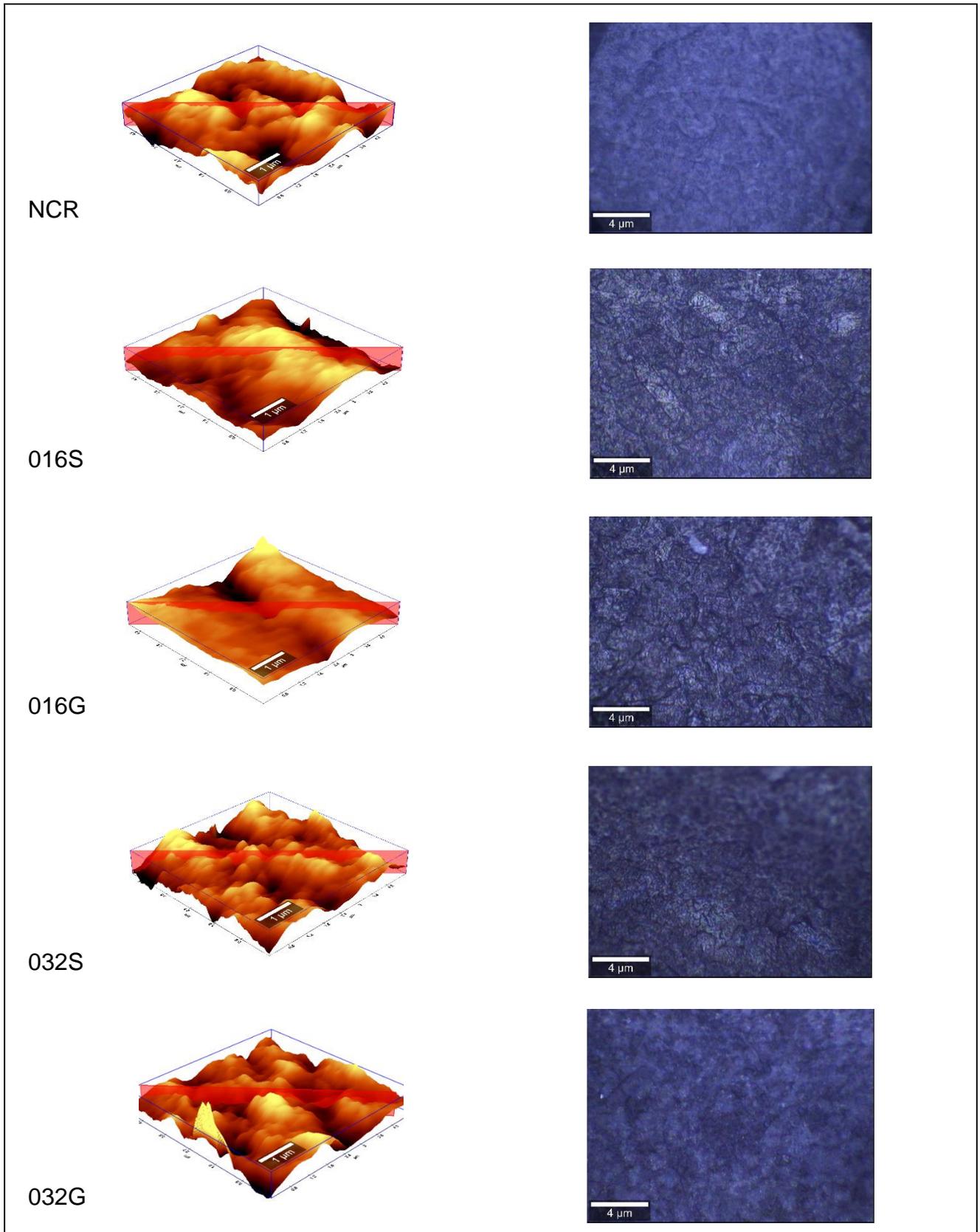


Figura 25: AFM das amostras de nanocelulose funcionalizadas com nanopartículas de prata

As análises de DRX na figura 26, mais uma vez demonstra que os tratamentos realizados em NCR trouxeram consequências quando as propriedades

cristalográficas da amostra de acordo com a equação 1. Como esperado todos os tratamentos acarretaram numa diminuição da cristalinidade da amostra pela própria deposição da AgNPs na superfície. (Tabela 7)

Para as amostras 032S e 032G que foram submetidas a tratamento básico mais forte a desordenação das fibras e o menor índice de cristalinidade já era esperado dado ao tratamento químico oferecido. A alteração de cristalinidade quando comparada uma com a outra pode levar em consideração desvios referentes a técnica de difração de raios x que pode sofrer oscilações de acordo com as características da amostra.

Já para as amostras 016S e 016G houve também um decréscimo na cristalinidade, porém essa foi mais acentuada na amostra onde o depósito foi feito em spray. Esse valor pode ser correlacionado a quantidade de nanopartículas depositadas em 016S onde a dispersão foi mais homogênea e com maior quantidade de AgNPs. Em suma a superfície de 016G na AFM (figura 25) se apresentou de forma mais linear, ou recoberta, se comparadas as demais, assim sua cristalinidade foi superior as demais.

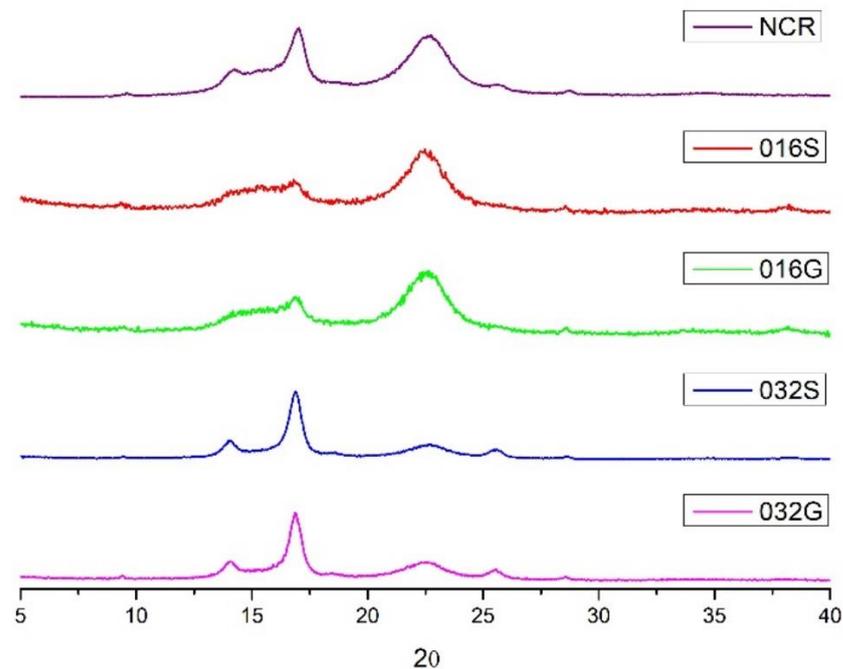


Figura 26 Análise de DRX nas amostras funcionalizadas com nanopartícula de prata

Tabela 7: Índice de Crítalinidade calculada após funcionalização com nanopartícula de prata.

Amostra	Cl_{cal} (%)
NCR	80
032S	54
032G	50
016S	53
016G	69

Para constatação da presença de AgNPs sob a superfície da nanocelulose com o uso da técnica de raio x, a prata, segundo Claro e Magalhaes (2017), possui sinais relevantes no difratograma nas seguintes regiões (2θ igual a $37,8^\circ$, $44,0^\circ$, $64,4^\circ$ e $75,5^\circ$) correspondentes aos planos cristalinos (111), (200), (220) e (311) da estrutura cúbica de face centrada (fcc) da prata.

A figura 27 demonstra o recorte do difratograma entre as regiões de 2θ igual a 30° e 90° para observação de presença de dispersão nas regiões para a prata. Percebe-se ainda que na presença de ruídos, que o sinal correspondente a $2\theta = 37,8^\circ$ encontra-se presente em todas as amostras. Esse sinal não está associado as outras dispersões características, mas evidencia a alteração da nanocelulose quando submetida a reação *in situ* para produção de AgNPs com reagente de Tollens.

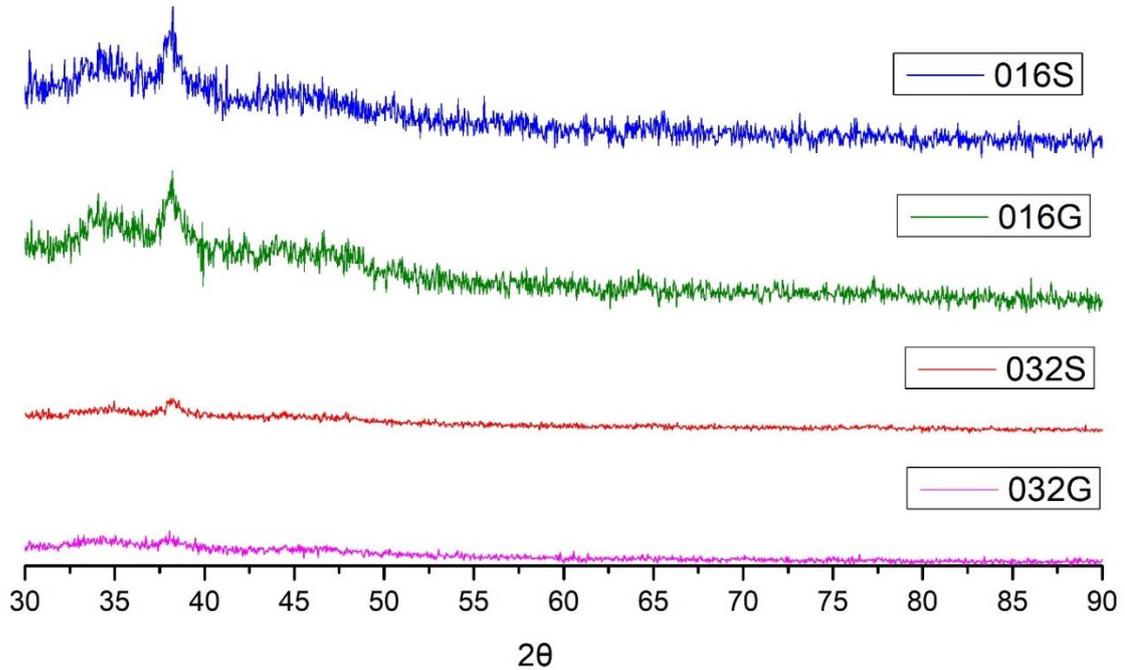


Figura 27: Análise de DRX nas amostras funcionalizadas na região de presença de sinal característico da prata

A espectroscopia Raman trouxe como resultado, utilizando laser de 532 nm para excitação do espectro, um aumento significativo de bandas de absorção em determinadas regiões. (SANT'ANA, *et al.* 2006). Elucidado também pelas análises anteriores.

Para a amostra NCR observa-se a atribuição dos seguintes sinais: 1097 cm^{-1} referente a ao alongamento CH e CH_2 além de alongamento assimétrica da ligação glicosídica C-O-C e 1379 cm^{-1} referente ao alongamento CH e CH_2 . A absorção em número de ondas superiores se adequam ao esperado para celuloses cristalina, como foi o caso de NCR. (SATHA, KOUADRI, BENACHOUR, 2020)

Para todas as nanoceluloses tratadas, independente da concentração de exposição da nanocelulose ao Hidróxido de Sódio e independente da forma de obtenção de AgNPs, foi notado a contribuição de aumento de absorção no decorrer do número de onda, em especial na região entre 1100 cm^{-1} e 1700 cm^{-1} . Como observado a maior deposição de AgNPs sobre a nanocelulose bem como uma maior homogeneidade nessa distribuição acarretou em maiores contribuições no aumento de sinal.

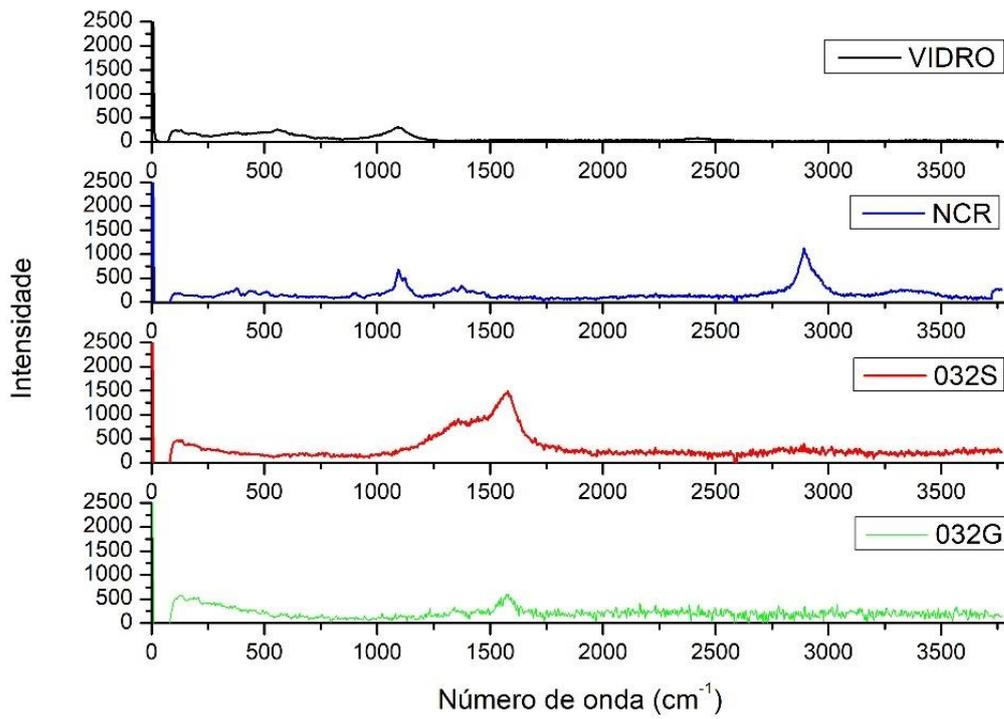


Figura 28: Raman das amostras de nanocelulose funcionalizadas com nanopartículas de prata com exposição a NaOH 0,32M (S) Spray, (G) Gotas

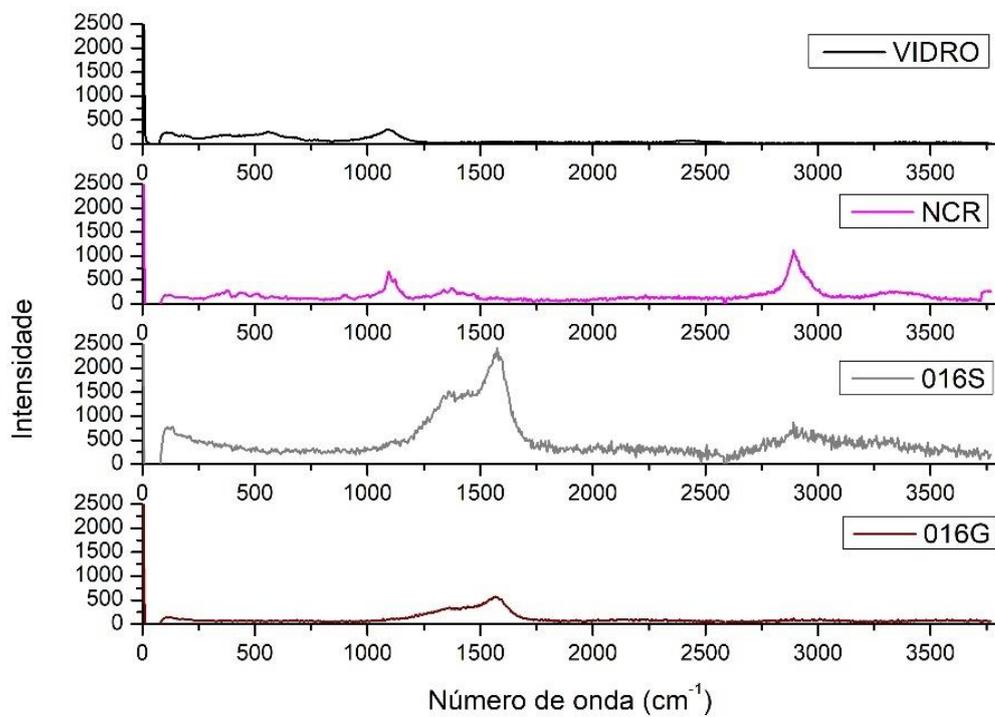


Figura 29: Raman das amostras de nanocelulose funcionalizadas com nanopartículas de prata com exposição a NaOH 0,16M (S) Spray, (G) Gotas.

O aumento de absorção em certas regiões do Raman permite que a metodologia seja empregada na obtenção de material de suporte na aplicação da técnica para melhoria de sinais. (LU *et al* 2019). Para amostras avaliadas no Raman que estejam fora da condição de ressonância esse aumento de intensidade trará uma contribuição de ressonância da amostra juntamente com a contribuição “plasmon” superficial da AgNPs, ou seja aumenta-se a sensibilidade da técnica pelo somatório das absorções. Esse efeito é chamado de dispersão de ressonância aprimorada de superfície (SERS) e pode contribuir para análises das mais diversas amostras.

5. CONCLUSÕES

Diante das necessidades e cobranças de não desperdício, de medidas sustentáveis, obtenção de produtos com diminuição de impactos ambientais, atreladas ao quantitativo de resíduos gerados na cadeia produtiva de papel e celulose. O presente trabalho estudou a possibilidade do reaproveitamento de cascas de eucalipto para a produção de subprodutos com valor agregado e característica superiores à celulose, como no caso da nanocelulose.

A casca de eucalipto é um resíduo já presente na cadeia produtiva, portanto de maior facilidade logística. Seu uso na obtenção de energia através de queima pode ser substituído por uso de energia renováveis e de menor impacto ambiental, como a energia solar, que pode ser implementada no amplo espaço industrial designado a produção de celulose.

A obtenção de celulose já produz impactos associados a utilização de produtos químicos e a investigação para o reaproveitamento da casca de eucalipto se deu diante do uso de produtos já empregados na indústria, bem como sua diminuição e uso de força mecânica.

Desta forma o emprego de parâmetros utilizados para outras fontes ligninocelulosica como o coco, foram utilizadas na casca de eucalipto para a extração de celulose observando a eficiência qualitativa da extração. A extração com o uso de Hidróxido de sódio (NaOH) a 1% m/v e branqueamento das fibras por 8h e 42h em Hipoclorito de sódio 0,6% v/v. expôs às fibras de celulose com a retirada de lignina e hemicelulose. Entretanto a extração nessas condições não permitiu uma limpeza tão eficaz em termos de obtenção de fibras desassociadas e de total retirada dos outros componentes presentes na casca de eucalipto. Desta forma são necessários estudos de otimização do quantitativo de reagentes utilizados em termos de concentração, e tempo de exposição.

Apesar do resultado encontrado, o material obtido (CET) apresentou características de cristalinidade superior ao material de partida (CEM), variando de 54 para 73%, se igualando a amostra de referência (CV), indicando importante relação entre as propriedades cristalográficas do material dado o tratamento realizado.

A obtenção de nanocelulose depende diretamente do nível da exposição fibras da celulose e sua extração satisfatória. O uso de tratamento físico considerando os diferentes tempos empregados 15h e 26 min e 40h reforçou essa importância, uma vez que, a não eficiência na extração de celulose (CET), acarretou em fibras unidas e maior rigidez da amostra.

Ainda assim foi possível observar resultados relevantes do ponto de vista de obtenção de nanocelulose. Embora a amostras obtidas (NCO15) e (NCO40) não tenham se mostrado homogêneas e com quantidades significativas de nanocelulose, o tratamento físico revelou que essa obtenção foi possível.

Outro dado importante foi a obtenção de um material com alto índice de cristalinidade. A amostra (NCO15) chegou ao índice de 85% de cristalinidade, mesmo índice da nanocelulose de referência. Embora a cristalinidade para NCO40 tenha aumentado, após tratamento físico, em relação a CET de 73% para 80%, a exposição das fibras a longos tempos de moagem podem degradar o material criando regiões amorfas. Assim é importante uma reavaliação nos parâmetros de tratamento físico, que podem ser melhorados a partir da readequação da etapa anterior como são necessários ajustes quanto ao tempo de exposição e do material utilizado na moagem.

O tratamento químico associado ao tratamento físico, permite a otimização em termos de concentração de reagente empregado. A luz de um tratamento mais sustentável o estudo foi delineado sob a ótica do tempo de exposição e da diminuição da concentração de Ácido Sulfúrico, que também já é utilizado na fabricação de nanocelulose em altas concentrações.

No geral os resultados se mostraram promissores para a associação dos tipos de tratamento uma vez que nanoceluloses foram produzidas, ainda que, sob consequências dos tratamentos anteriores, que devem ser otimizados como já mencionado. A exposição a concentrações em 20% e 30% de ácido, interferiu na disposição de nanocelulose e também na cristalinidade das amostras, reafirmando a influência dos tratamentos, frente a essa característica na celulose.

Após todos os tratamentos utilizados na extração de celulose e obtenção de nanocelulose conclui-se a necessidade de exploração de parâmetros otimizados para os diferentes resíduos ligninocelulósicos existentes. Não sendo os parâmetros de

referência utilizado aplicáveis para a casca de eucalipto. Esse fato está diretamente ligado às características das cascas como dureza, e resistência. Ligados diretamente a presença de lignina e hemicelulose junto às cadeias poliméricas da celulose, dificultando seu acesso.

Vale ressaltar que é praticável a aplicação de parâmetros menos poluentes com tratamento físico e químicos associados nas condições que visem a redução dos quantitativo utilizados atualmente. Objetivando o melhor reaproveitamento das cascas de eucalipto e sustentabilidade na cadeia produtiva.

Na investigação de funcionalização *in situ* de nanocelulose, com nanopartículas de prata com o uso de reagente de Tollens e Ácido Ascórbico como agente redutor foram encontrados resultados animadores para futuros estudos. Foi possível obter AgNPs adsorvida na matriz polimérica da celulose de forma relativamente rápida e sem uso de estabilizante. As condições para essa funcionalização devem ser aprimoradas no intuito de reduzir o quantitativo de prata residual, que possui grande impacto ambiental, contudo devem ser aprofundadas com o objetivo de uma produção mais eficiente para com a qualidade do material obtido.

A exposição da celulose ao agente de ativação (NaOH) nas concentrações 0,32 M e 0,16M interferiu diretamente na resistência dos filmes obtidos. Outras investigações precisam agrupar informações referentes a disposição das nanopartículas de prata sobre a matriz polimérica e seus diversos possíveis usos que associam as características da nanocelulose e ação da prata como em tecidos inteligentes. Houve a percepção seu possível uso como SERRS na técnica de Raman para obtenção de dados de outras moléculas que possam ser estudadas pela técnica.

Em conclusão foi possível trazer a luz, os resultados das metodologias aplicadas, utilizando as técnicas propostas, técnicas essas de fácil acesso em laboratórios de pesquisa e de fundamentações teóricas consolidadas.

REFERÊNCIAS

- BALEA, A., FUENTE, E., BLANCO, A., NEGRO, C. Nanocelluloses: Natural-Based Materials for Fiber-Reinforced Cement Composites. A Critical Review. **Polymers** (Basel), 11(3), 1-33. (2019).
- BARROS, Luciani Paola Rocha Cruz **Obtenção de nanocelulose por hidrólise ácida e enzimática de fibras de algodão de resíduos de tecido tingido com corante índigo**. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017
- BENINI, K.; VOORWALD, H.; CIOFFI, M.; REZENDE, M. C.; ARANTES, V. Preparation of nanocellulose from Imperata brasiliensis grass using Taguchi method. **Carbohydrate polymers**, 192, 337–346, 2018.
- CANEVAROLO JR, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**– Um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 1ª edição., São Paulo: Artliber, 2017.
- CHEN, W. J.; ZHAO, B. C.; CAO, X.F.; YUAN, T. Q.; SHI, Q.; WANG, S.F.; SUN, R.C. Structural Features of Alkaline Dioxane Lignin and Residual Lignin from Eucalyptus grandis x E. urophylla. **ACS Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 67, 3, 968-974, 2019.
- CORDEIRO Márcio de Andrade **Estudo da hidrólise enzimática do caroço de açaí (Euterpe oleraceae Mart) para a produção de etanol** Dissertação Mestrado em Engenharia Química Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, Belém 2016.
- D'ALMEIDA, M. L. O. Celulose e Papel: **Tecnologia de fabricação de pasta celulósica** vol. 1. 2a. São Paulo: SENAI/ITP; 1988. 559 p.
- DAVISON, B. H., PARKS, J., DAVIS, M. F., & DONOHOE, B. S. (2013). Plant cell walls: basics of structure, chemistry, accessibility and the influence on conversion. Aqueous Pretreatment of Plant Biomass for Biological and Chemical Conversion to Fuels and Chemicals, 23-38.
- FESTUCCI-BUSELLI R.A.; OTONI W.C.; JOSHI C.P. Structure, organization, and functions of cellulose synthase complexes in higher plants. *Braz. J. Plant Physiol.* 2007, 19(1): 1–13
- FOELKEL C.E.B. Casca da árvore do eucalipto: aspectos morfológicos, fisiológicos, florestais, ecológicos e industriais, visando a produção de celulose e papel. In: Foelkel CEB, editor. Eucalyptus OnLine Book & Newsletter [online]. 2005 Disponível em https://www.eucalyptus.com.br/capitulos/capitulo_casca.pdf> acesso em 03 de junho de 2022.
- GOLMOHAMMADI, H.; MORALES-NARVÁEZ, E.; NAGHDI, T.; MERKOÇI, A. Nanocellulose in Sensing and Biosensing. *Chemistry of Materials*, 29 (13), 5426-5446, 2017.

GONZALO, A., BIMBELA, F., SÁNCHEZ, J. L., LABIDI, J., MARÍN, F., ARAUZO, J. Evaluation of different agricultural residues as raw materials for pulp and paper production using a semichemical process. **Journal of Cleaner Production**, 156, 184–193. (2017).

IDUMAH, C.I. Influence of nanotechnology in polymeric textiles, applications, and fight against COVID-19. **The Journal of The Textile Institute**, 1-21, 2020.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES - Ibá. Relatório Anual 2022. Brasília, DF: Relatório Anual 2022. 80 p. Disponível em: https://iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/relatorio-anual-iba2022_compactado.pdf. Acesso em: 10 de janeiro de 2023.

ISLAM, M. U.; KHAN, T.; PARK, J. K. Water holding and release properties of bacterial cellulose obtained by *in situ* and *ex situ* modification. **Carbohydrate Polymers**, v. 88, n. 2, p. 596–603, 2012.

IVANOV Evandro. **Detecção de Pesticidas por Espectroscopia Raman Intensificada por Superfície (SERS) com Nanopartículas de Prata Funcionalizadas**. Tese (Doutorado em Química) - Pós Graduação em Química – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2019.

JIAO, D., LOSSADA, F., GUO, J., SKARSETZ, O., HOENDERS, D., LIU, J., *et al.* Electrical Switching of High-Performance Bioinspired Nanocellulose Nanocomposites. **Nat. Commun.** 12 (1), 1–10. (2021).

JUNKA, K.; GUO, J.; FILPPONEN, I.; LAINE, J.; ROJAS, O. J. Modification of cellulose nanofibrils with luminescent carbon dots. *Biomacromolecules*, 15(3), 876–881. (2014).

KLEMM, D., KRAMER, F., MORITZ, S., LINDSTRÖM, T., ANKERFORS, M., GRAY, D., & DORRIS, A. Nanocelluloses: A new family of nature-based materials. In **Angewandte Chemie - International Edition** (Vol. 50, Issue 24, pp. 5438–5466). (2011).

KRAVETS, V.G., KABASHIN A.V, BARNES W.L., GRIGORENKO A.N., "Plasmonic Surface Lattice Resonances: A Review of Properties and Applications". **Chemical Reviews**, Vol. 118, número 12, págs. 5912-5951 (2018)

KUMAR. R., GHOSHAL G*, JAIN A AND GOYAL M. Rapid Green Synthesis of Silver Using (*Prunus persica*) Plants extract: Exploring its Antimicrobial and Catalytic Activities. **Journal of Nanomedicine & Nanotechnology**. 8(4):452 2017

LAVOINE, N.; DESLOGES, I.; DUFRESNE, A.; BRAS, J. Microfibrillated cellulose—Its Barrier Properties and Applications in Cellulosic Materials: A Review. **Carbohydrate Polymers**. 2012, 90 (2), 735–764.

LEE, H. V.; HAMID, S. B.; ZAIN, S. K. Conversion of lignocellulosic biomass to nanocellulose: structure and chemical process. *The Scientific World Journal*, 2014. LEHNINGER, A.L.; NELSON, D.L.; COX, M.M. **Princípios de Bioquímica**. 2. ed. São Paulo: Sarvier, 2011. p.246.

LU, Y., LUO, Y., LIN, Z., & HUANG, J. (2019). A silver-nanoparticle/celulose nanofiber composite as a highly effective substrate for surface-enhanced Raman spectroscopy. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, 10, 1270–1279.

LYND, L. R.; WEIMER, P. J.; VAN ZYL, W. H.; PRETORIUS, I. S. Microbial cellulose utilization: fundamentals and biotechnology. **Microbiology and molecular biology reviews**, 66(3), 506–577, 2002.

MACHADO, B.A.S.; REISB, J.H.O.; SILVA, J.B.; CRUZ, L.S.; NUNES, I.L.; PEREIRA, F.V.; DRUZIAN, J. I. Obtenção de nanocelulose da fibra de coco verde e incorporação em filmes biodegradáveis de amido plastificados com glicerol. **Quim. Nova**, 37(8): 1275-1282, 2014.

MAGATON, A. S.; OLIVEIRA, R.; LOPES, O. R.; MILAGRES, F. R.; PILÓ-VELOSO, D.; COLODETTE, J. L. Composição química da madeira de espécies de eucalipto. 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, p. 75-106, 2006

MARTINI, A. J., O Plantador de Eucaliptos: A Questão da Preservação Florestal no Brasil e o Resgate Documental do Legado de Edmundo Navarro de Andrade; Dissertação de mestrado; Universidade de São Paulo; 2004

MARTIN-MARTINEZ F. J. Designing nanocellulose materials from the molecular scale. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 115(28), 7174–7175, 2018.

Nanoparticles (AgNPs) Using (Prunus persica) Plants extract: Exploring its Antimicrobial and Catalytic Activities. **Journal of Nanomedicine & Nanotechnology**, 08(04). (2017)

NAZ, S., ALI, J. S., ZIA, M. Nanocellulose isolation characterization and applications: a journey from non-remedial to biomedical claims. **Biodesign Manuf.** 2, 187–212. (2019)

Ogeda, T. L., & Petri, D. F. S. (2010). HIDRÓLISE ENZIMÁTICA DE BIOMASSA. In **Quim. Nova** (Vol. 33, Issue 7).

ORLANDO, A., FRANCESCHINI, F., MUSCAS, C., PIDKOVA, S., BARTOLI, M., ROVERE, M., & TAGLIAFERRO, A. A comprehensive review on Raman spectroscopy applications. In *Chemosensors* (Vol. 9, Issue 9). **MDPI**. (2021)

PRADO, K. D. S., SPINACÉ, M. A. D. S. Characterization of fibers from pineapple's crown, rice husks and cotton textile residues. *Materials Research*, 18(3), 530–537. (2015).

RAZAQ, A., NYSTRÖM, G., STRØMME, M., MIHRANYAN, A., NYHOLM, L. High Capacity Conductive Nanocellulose Paper Sheets for Electrochemically Controlled Extraction of DNA Oligomers. **Plos One** 6 (12), (2011).

ROSTRON, P. GABER, S., GABER, D. Raman Spectroscopy, Review **International Journal of Engineering and Technical Research** (IJETR) 2454-4698 (P), Volume6, Issue-1, 2016

SADH, P. K., DUHAN, S., & DUHAN, J. S. Agro-industrial wastes and their utilization using solid state fermentation: a review. In *Bioresources and Bioprocessing* (Vol. 5, Issue 1. (2018).

SALIMI, S.; SOTUDEH-GHAREBAGH, R.; ZARGHAMI, R.; CHAN, S. Y.; YUEN, K. H. Production of Nanocellulose and Its Applications in Drug Delivery: A Critical Review. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, 7, 15800–15827, 2019.

SANT'ANA, A. C., CORIO, P., & TEMPERINI, M. L. A. O efeito sers na análise de traços: o papel das superfícies nanoestruturadas. In **Quim. Nova** (Vol. 29, Issue 4). (2006).

SANTOS, F. A.; QUEIRÓZ, J. H. DE; COLODETTE, J. L.; FERNANDES, S. A.; GUIMARÃES, V. M.; REZENDE, S. T. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. *Química Nova*, 35(5), 1004-1010, 2012.

SASSI, J., CHANZY, H. Ultrastructural aspects of the acetylation of cellulose. In **Cellulose** (Vol. 2). (1995).

SATHA, H., KOUADRI, I., BENACHOUR, D. Thermal, Structural and Morphological Studies of Cellulose and Cellulose Nanofibers Extracted from Bitter Watermelon of the Cucurbitaceae Family. **Journal of Polymers and the Environment**, 28(7), 1914–1920. (2020).

SEGAL, L., CREELY, J. J., MARTIN, A. E., & CONRAD, C. M. Opportunity for new developments in all phases of textile manufacturing. ' Literature Cited An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. In **Apparel Manufacturing** (Vol. 43).(1952).

SIDDIQI, K. S., HUSEN, A., & RAO, R. A. K. A review on biosynthesis of silver nanoparticles and their biocidal properties. In **Journal of Nanobiotechnology** (Vol.16, Issue 1). BioMed Central Ltd. (2018)

SILVA Laryssa Pinheiro Costa. **Application Of Green Nanoparticles And Nanocellulose In The Production Of Smart Textiles** Laryssa Tese (Doutorado em Biotecnologia) -Pós-Graduação em Biotecnologia (RENORBIO) Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória 2022.

SILVERSTEIN, Robert *et al.* **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 7 ed. LTC, 2006. P. 70-122.

STURCOVA, A. *et al.* Structural Details of Crystalline Cellulose from Higher Plants. **Biomacromolecules** n. 5, p. 1333–1339, 2004.

TAO, J., WANG, R., YU, H., CHEN, L., FANG, D., TIAN, Y., XIE, J., JIA, D., LIU, H., WANG, J., TANG, F., SONG, L., LI, H. Highly Transparent, Highly Thermally Stable

Nanocellulose/Polymer Hybrid Substrates for Flexible OLED Devices. **ACS Appl. Mat. Interfaces** 12 (8), 9701–9709. (2020)

THOMAS, B., MIDHUN. C. R., ATHIRA, K. B., RUBIYAH, M. H., JITHIN, J., MOORES, A., DRISKO, G., SANCHEZ, C. Nanocellulose, a Versatile Green Platform: from Biosources to Materials and Their Applications. **Chem. Rev.** 118 (24), 11575–11625. (2018).

TROEDEC, M., PEYRATOUT, C.S., SMITH, A., CHOTARD, T., Influence of various Chemical treatments on the interactions between hemp fibers and lime matrix, **Journal of the European Ceramic Society**, 29861-1868. (2009)

VAZQUEZ, A. FORESTI, M. L., CERRUTTI, P., GALVAGNO, M. Bacterial Cellulose from Simple and Low Cost Production Media by *Gluconacetobacter xylinus*. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 21, n. 2, p. 545–554, 1 jun. 2013.