



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

MAYARA THAMELA PESSOA PAIVA

**ACETILAÇÃO DE CELULOSE EXTRAÍDA DE RESÍDUOS DA
AGROINDÚSTRIA**

Londrina
2022

MAYARA THAMELA PESSOA PAIVA

**ACETILAÇÃO DE CELULOSE EXTRAÍDA DE RESÍDUOS DA
AGROINDÚSTRIA**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual de Londrina - UEL, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Biotecnologia.

Orientadora: Profa. Dra. Suzana Mali de Oliveira.

Londrina
2022

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

Paiva, Mayara Thamela Pessoa.

Acetilação de celulose extraída de resíduos da agroindústria / Mayara Thamela Pessoa Paiva. - Londrina, 2022.

89 f. : il.

Orientador: Suzana Mali de Oliveira.

Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia, 2022.

Inclui bibliografia.

1. Resíduos agroindustriais - Tese. 2. Acetilação de celulose - Tese. 3. Acetilação convencional com catalisador - Tese. 4. Acetilação alternativa hidrotérmica - Tese. I. Oliveira, Suzana Mali de . II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia. III. Título.

CDU 66

MAYARA THAMELA PESSOA PAIVA

ACETILAÇÃO DE CELULOSE EXTRAÍDA DE RESÍDUOS DA AGROINDÚSTRIA

Dissertação apresentada à Universidade Estadual de Londrina - UEL, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Biotecnologia.

BANCA EXAMINADORA

Orientadora: Profa. Dra. Suzana Mali de
Oliveira
BBTEC-CCE - Universidade Estadual de
Londrina - UEL

Profa. Dra. Janaina Mantovan
BBTEC-CCE - Universidade Estadual de
Londrina - UEL

Profa. Dra. Patrícia Salomão Garcia
UTFPR – Universidade Tecnológica Federal do
Paraná

Londrina, 21 de fevereiro de 2022.

AGRADECIMENTOS

À minha mãe, Maria e minha irmã, Mônica por todo carinho e amor. Em especial ao meu marido, Everton, por estar sempre presente, nos momentos bons e ruins dessa jornada.

À minha orientadora, Professora Dra. Suzana Mali de Oliveira, por todo conhecimento passado, profunda dedicação, carinho e incentivo. Obrigado por sempre nos estimular, ressaltando o nosso potencial.

A todos os professores e funcionários do Departamento de Bioquímica e Biotecnologia, por todo conhecimento e acolhimento transmitindo, durante esses anos.

Ao CNPq pelo financiamento da bolsa de estudo e apoio a pesquisa.

A todos os amigos não citados aqui, que tive o privilégio de conhecer, que fizeram dessa jornada e as estadas ao laboratório muito mais divertidas.

*“Importante não é ver o que ninguém nunca viu,
mas sim pensar o que ninguém nunca pensou
sobre algo que todo mundo vê,”*

Arthur Schopenhauer

PAIVA, Mayara Thamela Pessoa. **Acetilação de celulose extraída de resíduos da agroindústria**. 2022. 87 f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2022.

RESUMO

O acetato de celulose (AC) é o derivado éster da celulose mais empregado industrialmente, e a modificação química através (via) da acetilação da celulose extraída de resíduos lignocelulósicos se configura como uma alternativa em potencial para a valorização destes resíduos. O método padrão de acetilação utiliza os ácidos sulfúrico e acético, como catalisador e solvente, respectivamente. Sendo assim, os objetivos desse trabalho foram produzir AC a partir da celulose extraída de dois resíduos, a casca de aveia (CA) e a casca de soja (CS), empregando o método de acetilação homogênea convencional e propor um processo hidrotérmico alternativo, visando uma rota eco-amigável, livre de solvente e catalisador. O AC obtido foi caracterizado quanto ao grau de substituição (GS), massa molar viscosimétrica (Mv), solubilidade, hidrofobicidade, capacidade de absorção de óleo (CAO), molhabilidade, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e sua morfologia. A celulose foi extraída na presença do ácido peracético (APA), o que resultou em um aumento do teor de celulose de 15,14% para 85,58% na celulose da CA, e de 37,78% para 79,52% na celulose da CS. Através da acetilação homogênea e hidrotérmica da celulose da casca de aveia (CEA) foi possível obter-se monoacetatos e diacetatos, com GS variando de 1,62 a 2,50. Para a celulose da casca de soja (CES), na acetilação homogênea foram obtidos em maioria triacetatos, com GS em torno de 2,70 a 2,86 e, no processo hidrotérmico, todos os materiais foram caracterizados como monoacetatos, com GS variando de 1,58 a 1,91. A modificação da celulose, por ambos os métodos foi confirmada através do surgimento de banda característica no espectro de FT-IR em 1750 cm^{-1} , que foi atribuída ao alongamento da ligação $\text{C}=\text{O}$ do grupo éster. Constatou-se o aumento da Mv dos AC, para os ambos os métodos de acetilação, com variações de 16,26 a 519,70% em ganho de massa. Além disso, a inserção de novos grupos funcionais diminuiu a cristalinidade, aumentou a hidrofobicidade das amostras, alterando sua molhabilidade, aumentando a CAO e solubilidade em diversos solventes orgânicos. Portanto, ambos os métodos empregados se mostraram eficientes em modificar a celulose extraída das CA e CS, e o processo hidrotérmico se mostrou uma alternativa viável para a produção de acetato de celulose.

Palavras-chave: casca de aveia; casca de soja; acetato de celulose; acetilação homogênea; acetilação hidrotérmica.

PAIVA, Mayara Thamela Pessoa. **Acetylation of cellulose extracted from agroindustrial residues**. 2022. 87 p. Dissertation (Master's Degree in Biotechnology) – State University of Londrina, Londrina, 2022.

ABSTRACT

Cellulose acetate (CA) is the cellulose ester derivative that is most used in industry, and the chemical modification through the acetylation of cellulose extracted from lignocellulosic residues can be configured as a potential alternative for the valorization of these residues. The standard method of acetylation uses sulfuric and acetic acid as catalyst and solvent, respectively. Therefore, the objectives of this work were to produce CA from cellulose extracted from two residues, oat hull (OH) and soybean hulls (SH), using the conventional homogeneous acetylation method and to propose an alternative hydrothermal method, aiming at an eco-friendly route, free of solvent and catalyst. CA was characterized according its degree of substitution (DS), viscosimetric molar mass (Mv), solubility, hydrophobicity, oil absorption capacity (OAC), wettability, Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and morphology. Cellulose was extracted in the presence of peracetic acid (APA), which resulted in an increase in cellulose content from 15.14% to 85.58% for cellulose obtained from CA, and from 37.78% to 79.52% in CS sample. Through homogeneous and hydrothermal acetylation of oat hull cellulose (OHC) it was possible to obtain monoacetates and diacetates, with GS ranging from 1.62 to 2.50. For soy hull cellulose (SHC), in homogeneous acetylation, most triacetates were obtained, with DS around 2.70 to 2.86 and, in the hydrothermal method, all materials were characterized as monoacetates, with DS ranging from 1.58 to 1.91. The modification of cellulose, by both methods, was confirmed by the appearance of a new characteristic band in the FT-IR spectrum at 1750 cm^{-1} , which was attributed to the elongation of the C = O bond of the ester group. There was an increase in the Mv of CA, for both methods of acetylation, with variations from 16.26 to 519.70% in mass gain. In addition, the insertion of new functional groups decreased crystallinity, increased the hydrophobicity of all the samples, changing their wettability, increasing the OAC and solubility in several organic solvents. Therefore, both methods used proved to be efficient in modifying the cellulose extracted from CA and CS, and the hydrothermal process can be considered a feasible alternative for the production of cellulose acetate.

Key words: oat hulls; soybean hulls; cellulose acetate; homogeneous acetylation; hydrothermal acetylation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Estrutura da fibra vegetal	22
Figura 2	– União de moléculas de glicose para formar uma cadeia de celulose	23
Figura 3	– Estrutura molecular da celulose, destacando as regiões cristalinas e amorfas	24
Figura 4	– Estrutura geral da hemicelulose	26
Figura 5	– Açúcares que compõe as unidades de hemicelulose	27
Figura 6	– Estrutura proposta para molécula de lignina	28
Figura 7	– Estrutura molecular dos álcoois precursores da lignina: A (<i>p</i> -hidroxifenil ou cumarílico); B (guaiacil); C (sinapil).....	29
Figura 8	– Estrutura do acetato de celulose	31
Figura 9	– Conformações moleculares da celulose (A) e diacetatos de celulose (B; C e D	32
Figura 10	– Representação da reação de acetilação na síntese do acetato de celulose	34
Figura 11	– Diferença na coloração após branqueamento com ácido peracético.....	45
Figura 12	– Espectros FT-IR das cascas de aveia (CA) e soja (CS) e celuloses extraídas com APA (CEA e CES).....	46
Figura 13	– Imagens de MEV da casca de aveia (CA) e soja (CS), celulose de aveia (CEA) e soja (CES).....	47
Figura 14	– Espectros de FTIR para amostras de celulose de aveia (CEA) soja (CES), AC obtidos por via homogênea (14a e 14c) e processo hidrotérmico (14b e 14d)	54
Figura 15	– Imagens de MEV da celulose de aveia (CEA) e soja (CES), amostras modificadas por acetilação hidrotérmica (ACa_HT2h e ACs_HT2h) e homogênea (ACa_Cat6h e ACs_Cat14h)	56
Figura 16	– Difratogramas para amostras de celulose de aveia (CEA) soja (CES), AC obtidos por via homogênea (16a e 16c) e processo hidrotérmico (16b e 16d)	57
Figura 17	– Dispersão das amostras no sistema água/diclorometano, onde: (1) CES; (2) ACs_HT1h; (3) ACs_HT1:30h; (4) ACs_HT2h; (5)	

ACs_Cat6h; (6) ACs_Cat14h; (7) ACs_Cat18h e (8)
ACs_Cat24h.....63

Figura 18 – Dispersão das amostras no sistema água/diclorometano, onde:

(1) CEA; (2) Aca_HT1h; (3) Aca_HT1:30h; (4) Aca_HT2h; (5)
Aca_Cat6h; (6) Aca_Cat14h; (7) Aca_Cat18h e (8)
Aca_Cat24h63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Derivados comuns de celulose	30
Tabela 2	– Resultados obtidos após tratamento com ácido peracético	43
Tabela 3	– Resultados do GS para amostras acetiladas pelo método homogêneo e hidrotérmico nos diferentes tempos de reação	49
Tabela 4	– Valores de Mv para os acetatos de celulose obtidos da CEA e CES.....	52
Tabela 5	– Resultado do teste de solubilidade em água, diclorometano (DCM) e dimetilsulfóxido (DMSO) para as amostras de celulose e AC obtidos por acetilação homogênea e pelo método hidrotérmico	56
Tabela 6	– Porcentagem de hidrofobicidade e capacidade de absorção de óleo (CAO) das amostras de CEA e CES, e dos AC obtidos por acetilação homogênea e pelo processo hidrotérmico	61

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AC	Acetato de celulose
ACa_Cat	Acetato de aveia, método homogêneo
ACs_Cat	Acetato de soja, método homogêneo
ACa_HT	Acetato de aveia, método hidrotérmico
ACs_HT	Acetato de soja, método hidrotérmico
ACT	Acetona
APA	Ácido peracético
CA	Casca de aveia in natura
CAO	Capacidade de absorção de óleo
CEA	Celulose de aveia
CES	Celulose de soja
CLF	Clorofórmio
CNA	Confederação da Agricultura e Pecuária do Brasil
CONAMA	Companhia Nacional de Abastecimento
CS	Casca de soja in natura
DCM	Diclorometano
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
GS	Grau de substituição
Mv	Massa molar viscosimétrica
PIB	Produto Interno Bruto

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	17
2.1	OBJETIVO GERAL	17
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3	REVISÃO DA LITERATURA	18
3.1	RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS	18
3.1.1	Casca de Aveia	19
3.1.2	Casca de Soja	20
3.2	COMPLEXO LIGNOCELULÓSICO	21
3.2.1	Celulose	23
3.2.2	Hemiceluloses	25
3.2.3	Lignina	27
3.3	DERIVADOS DE CELULOSE	30
3.3.1	Acetato de Celulose	31
4	MATERIAL E MÉTODOS	36
4.1	MATERIAL	36
4.2	MÉTODOS	36
4.2.1	Extração da Celulose	36
4.2.2	Produção do Acetato de Celulose (AC)	37
4.2.3	Caracterização dos Acetatos de Celulose	38
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
5.1	TEOR DE CELULOSE, HEMICELULOSE E LIGNINA DOS RESÍDUOS IN NATURA E DA CELULOSE EXTRAÍDA DOS RESÍDUOS	43
5.2	CARACTERIZAÇÃO DAS CASCAS IN NATURA E DA CELULOSE EXTRAÍDA DOS RESÍDUOS	45
5.2.1	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT- IR)	45
5.2.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	47

5.3	CARACTERIZAÇÃO DOS ACETATOS DE CELULOSE (AC)	48
5.3.1	Determinação do Grau de Substituição (GS) do AC.....	48
5.3.2	Determinação da Massa Molar Viscosimétrica (Mv).....	51
5.3.3	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	53
5.3.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	55
5.3.5	Difração de Raios-x (DRX)	57
5.3.6	Solubilidade	58
5.3.7	Hidrofobicidade e Capacidade de Absorção de Óleo (CAO)	60
5.3.8	Molhabilidade	62
6	CONCLUSÃO	65
	REFERÊNCIAS	66
	ANEXOS	83
	Anexo A – Depósito de Patente de Invenção	84

1 INTRODUÇÃO

A preocupação com o declínio de recursos fósseis, juntamente com os crescentes efeitos ambientais da indústria do petróleo levaram a um aumento pela busca de novos materiais obtidos a partir de recursos renováveis. Nos últimos anos observou-se um aumento do uso de termos que envolvem diferentes aspectos relacionados a impactos ambientais causados por processos e produtos, tais como: sustentabilidade, biodegradabilidade, ideologias de produção, eficácia do ecossistema, química verde, economia circular e engenharia ecológica, o que se deu principalmente em resposta ao paradigma de se alcançar um ambiente equilibrado entre a natureza e o homem (MOHANTY; MIRSA; DRZAL, 2002; SADASIVUNI *et al.*, 2019).

Os materiais de base biológica são produtos cuja manufatura inclui constituintes obtidos a partir de matéria viva ou ecológica. Compreendem componentes industriais ou comerciais que são desenvolvidos a partir de biomassa ou sintetizados com um procedimento biotecnológico específico. Esses materiais podem ser derivados de alguns resíduos da agroindústria, materiais que são constituídos majoritariamente de celulose, hemicelulose e lignina (WEI *et al.*, 2020). A composição química da biomassa lignocelulósica derivada dos resíduos da agroindústria varia entre 35-50% de celulose, seguido de 20-35% de hemicelulose, 10-25% de lignina, pectina, pequenas quantidades de ceras e ácidos graxos, e esta composição química depende do tipo de vegetal, condições de crescimento e parte da planta empregada (SANTOS *et al.*, 2012).

O Brasil é um dos maiores produtores de alimentos do mundo, gerando grandes quantidades de resíduos derivados da agroindústria. Segundo a Conab (2021), a estimativa para colheitas de grãos na safra 2020/21 é de 260,8 milhões de toneladas, sendo somente para a soja um aumento de 11,1 milhões de toneladas em relação a última safra, enquanto para aveia totaliza 20 milhões de toneladas. Considerando-se a disponibilidade destes resíduos e sua versatilidade em processos biotecnológicos, o Brasil tem grande potencial para se tornar referência na área de bioprocessos e obtenção de novos materiais e produtos de base biológica.

Os resíduos lignocelulósicos derivados da agroindústria podem ser considerados uma fonte alternativa de celulose com grande potencial de utilização, uma vez que a celulose na atualidade tem como principal fonte a madeira, e quando

comparados à celulose de madeira, os resíduos apresentam menor conteúdo de lignina, levando a processos de deslignificação menos drásticos e menos poluentes (DEBIAGI *et al.*, 2020). A soja é uma das principais *commodities* brasileiras, e a casca de soja é o principal resíduo das indústrias de soja, principalmente no processo de obtenção do óleo. É normalmente utilizada para complementação de ração animal ou queimada nas caldeiras para produção de energia. A casca de soja contém em média 46 a 51% de celulose, 16 a 18% de hemicelulose e 1,4 a 2% de lignina (DEBIAGI *et al.*, 2020; YOO *et al.*, 2011).

A casca de aveia é o principal resíduo da moagem de aveia, apresentando uma composição de aproximadamente 90% fibras, contendo cerca de 38-48% de celulose, 25-35% de hemicelulose e 10-15% de lignina (DEBIAGI *et al.*, 2021).

Devido à grande disponibilidade natural, a celulose tem sido o alvo de muitas pesquisas que relatam sua conversão em bens úteis como etanol celulósico, hidrocarbonetos, ácido láctico, ácido ferúlico e diferentes tipos de derivados de celulose (GOSWAMI; DAS, 2019). Dentre os muitos tipos de derivados de celulose sintetizados, o acetato de celulose é um dos mais importantes, com uma vasta aplicação industrial, é produzido em grande escala mundial, estima-se que a produção do acetato de celulose deverá gerar US\$ 7,93 bilhões até o ano 2026, crescendo a uma taxa anual composta de 8,48% durante o período de previsão (RESEARCH MARKETS, 2018).

A celulose é o componente polimérico de maior proporção da biomassa lignocelulósica. Apresenta fórmula estrutural empírica $(C_6H_{10}O_5)_n$, possui cadeia principal não ramificada formada por unidades de D-glicose unidas por ligações do tipo β (1 \rightarrow 4) glicosídicas. A presença de três hidroxilas em cada unidade monomérica de glicose em sua fórmula estrutural torna possível variadas reações, como, esterificação, oxidação, eterificação. Essas reações conferem a molécula de celulose novas funções químicas, que podem alterar suas propriedades físico-químicas. Os produtos dessas reações são denominados, derivados de celulose. Um derivado de celulose bastante empregado industrialmente é produto da reação da esterificação com anidrido acético, o acetato de celulose (BRUICE 2006; FELTRE 2004; ZAMAN *et al.*, 2020).

O acetato de celulose ou éster de celulose é um biomaterial biocompatível, biodegradável e não tóxico (WSOO *et al.*, 2020). Uma das grandes

vantagens deste material é a utilização do polímero de celulose como molécula principal de reação, pois é facilmente encontrada em diferentes matérias primas de fontes renováveis, o que pode reduzir o custo final do produto. Existem diversos relatos na literatura de pesquisas que buscam fontes variadas para a acetilação da celulose, como: casca de arroz (DAS; ALI; HAZARIKA, 2014), algodão (CHENG *et al.*, 2010), caroço de manga (CRUZ *et al.*, 2011), casca de coco (AMARAL *et al.*, 2019), palha e bagaço de cana (CANDIDO; GODOY; GONÇALVES, 2017; CERQUEIRA *et al.*, 2010), jornal reciclado (FILHO *et al.*, 2008). O acetato de celulose é produzido pela substituição dos grupos hidroxila das unidades de glicose de celulose por grupos acetila. A rota mais difundida para síntese desse material é pela reação de um substrato rico em celulose com ácido acético, como solvente, anidrido acético, como agente acetilante e ácido sulfúrico como catalisador. A partir desta reação os produtos podem variar quanto ao grau de substituição dos grupos hidroxila, o que influencia diretamente nos diferentes aspectos do acetato de celulose e por consequência nas suas aplicações. Os substituintes acetilados podem apresentar graus de substituição variando de 0 (para celulose) a 3 (tri-substituído) (BRUM *et al.*, 2012; WSOO *et al.*, 2020).

Cerqueira *et al.* (2010) explicam as diferenças do produto quanto ao grau de substituição, por exemplo, a celulose, que não apresenta nenhum grupo acetila, é insolúvel na maioria dos solventes, mas ao se aumentar os substituintes da celulose, a solubilidade se altera. Acetatos com grau um de substituição são solúveis em água, com grau dois de substituição são solúveis em tetraidrofurano ou acetona, e grau três ou quatro de substituição o produto se torna solúvel em diclorometano ou clorofórmio.

A versatilidade de aplicações desse material faz do acetato de celulose um produto rentável e de fácil comercialização. É empregado em revestimentos de filtros de cigarro, fibras têxteis, membranas para filtração, partículas carregadas com agentes nocivos a microrganismos, entre outros (LI *et al.*, 2009; WEI *et al.*, 2020). É utilizado também em biorremediação de áreas contaminadas com corantes, metais pesados e outras moléculas recalcitrantes, onde pode ser utilizado na forma de membrana, esferas carregadas ou vazias (GOSWAMI; DAS, 2019). Devido a sua capacidade de formação de filmes, boa biodegradabilidade, excelentes propriedades mecânicas, baixo custo, estabilidade hidrolítica, o acetato de celulose vem ganhando espaço na área médica. Desde nanofibras para eletrofiliação na

engenharia de tecidos, como aplicações antibacterianas e administração de medicamentos (WEI *et al.*, 2020; WSOO *et al.*, 2020).

Portanto, este estudo propõe a síntese de acetato de celulose a partir da celulose extraída da casca de soja e aveia, através da rota química homogênea e de um processo hidrotérmico livre de solvente e catalisador, visando uma via de produção eco-amigável.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Produzir acetato de celulose a partir da celulose extraída de dois resíduos da agroindústria (casca de aveia e casca de soja) através da acetilação homogênea convencional e de um processo hidrotérmico eco-amigável livre de solvente e catalisador.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar os resíduos *in natura* quanto aos seus teores de celulose, hemicelulose e lignina;
- Extrair a celulose dos resíduos empregando ácido peracético e caracterizá-la quanto aos seus teores de celulose, hemicelulose, lignina;
- Estudar o efeito da acetilação sobre a composição, cristalinidade e propriedades térmicas da celulose;
- Estudar a eficiência da acetilação realizada a partir da reação homogênea realizada na presença de solvente (ácido acético) e catalisador (ácido sulfúrico), e a partir de um processo hidrotérmico, livre solvente e catalisador a partir da determinação dos seus graus de substituição;
- Caracterizar os acetatos sintetizados quanto a sua morfologia de superfície, composição em celulose, cristalinidade, hidrofobicidade, solubilidade, massa molar viscosimétrica, molhabilidade e capacidade de absorção óleo.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS

O Brasil tem um papel chave na geopolítica da produção agrícola mundial, atualmente, ocupa a segunda posição na exportação de produtos agrícolas no mundo, ficando atrás apenas dos Estados Unidos. Segundo a Confederação da Agricultura e Pecuária do Brasil (CNA) o setor da agroindústria em 2020 apresentou participação de cerca de 27% no Produto Interno Bruto (PIB) brasileiro (CNA, 2021). Sendo assim, a geração de recursos financeiros pelo setor para economia nacional é inegável, porém todo esse percentual de geração de renda está atrelado a um grande problema ambiental, a geração de resíduos e/ou subprodutos da agroindústria.

Estima-se que aproximadamente 200 bilhões de toneladas de resíduos são produzidos anualmente, representando 50% da produção agrícola global (MOODLEY; SEWSYNKER-SUKAI; KANA, 2020). Normalmente, os resíduos gerados são encaminhados principalmente para caldeiras para geração de energia, utilizados como cobertura agrícola, ou simplesmente descartados no meio ambiente (DEBIAGI *et al.*, 2020; PROTÁSSIO *et al.*, 2013). Os depósitos de resíduos sólidos agrícolas causam poluição em larga escala na terra, água e no ar. Seu armazenamento inadequado, além de poluição estética, acarreta problemas, como, a eutrofização devido à lixiviação ou escoamento, o que pode atingir mananciais e até lençóis freáticos. Além da liberação de produtos gasosos, relacionados a decomposição desses resíduos, o que contribui para o aquecimento global (ISLAM *et al.*, 2020; PROTÁSSIO *et al.*, 2013).

Além disso, o uso excessivo e dependência de recursos fósseis gera grandes emissões dos gases do efeito estufa (GEE), que são uma das grandes preocupações de países desenvolvidos (MERCURE *et al.*, 2018). Essas preocupações abrangem muitas áreas de investigação, exigindo desenvolvimento científico e tecnológico a fim de diversificar as fontes de energia (KLEIN *et al.*, 2019; MERCURE *et al.*, 2018). Sendo assim, a biomassa lignocelulósica é um recurso renovável, abundante e energeticamente neutro de CO₂. Seu custo relativamente baixo em relação aos combustíveis fósseis, pode apresentar um papel importante na

redução da utilização de recursos não renováveis, e consequente na redução dos GEE (BILAL *et al.*, 2020; ISLAM *et al.*, 2020; MERCURE *et al.*, 2018).

A biomassa pode ser considerada como uma gama de produtos biodegradáveis, incluindo: resíduos de atividades agrícolas e florestais; vegetais da agricultura, silvicultura e da indústria de produção de alimentos; madeira e cortiça não tratados; subprodutos biodegradáveis da indústria de celulose e papel e resíduos municipais (ISLAM *et al.*, 2020). Nesse sentido, estudos que mostram o potencial envolvendo a adição de resíduos lignocelulósicos para a produção de materiais de valor agregado são importantes. Destacam-se entre esses os biocombustíveis (KLEIN *et al.*, 2019), bioadsorventes (BARROS *et al.*, 2020a), biopolímeros (SIMÕES *et al.*, 2020), bioplásticos (MOREIRA *et al.*, 2018), embalagens sustentáveis (MARENGO; VERCELHEZE; MALI, 2013), entre outros.

A diversificação das aplicações dos resíduos lignocelulósicos está relacionada com a sua composição química e estrutural, em especial os teores de celulose, hemicelulose e lignina. Essas moléculas orgânicas podem ser utilizadas por diferentes setores industriais como moléculas precursoras na produção de diversos materiais. Portanto, o aproveitamento energético, econômico e a versatilidade da biomassa vegetal é uma alternativa viável para a sustentabilidade na agroindústria (KLEIN *et al.*, 2019; PROTÁSSIO *et al.*, 2013;).

3.1.1 Casca de Aveia

A aveia (*Avena sativa*), apresenta aproximadamente doze espécies diferentes, é um grão de cereal pertencente à família *Graminaceae* (ARENDR; ZANNINI, 2013). É a sexta safra de cereal mais significativa do mundo, segundo a Conab (2021) a safra brasileira de 2020/2021 apresentará um aumento de 15% na produção do cereal em relação à safra passada.

A casca da aveia é um resíduo da moagem do grão, representa cerca de 30-40% do peso total do grão, e compreende principalmente celulose, hemicelulose e lignina (ARENDR; ZANNINI, 2013; TAMANINI *et al.*, 2004a). Apresenta uma composição aproximada de 90% fibras, contendo cerca de 38-48% de celulose, 25-35% de hemicelulose e 10-15% de lignina (DEBIAGI *et al.*, 2021).

Com a valorização de rotas biotecnológicas para novas aplicações

desse resíduo, novos estudos têm surgido, a fim de demonstrar destinos alternativos para a casca de aveia, além de produção de energia através da queima, ou forração no campo. A casca de aveia é rica em polissacarídeos, pentosanas (C₅H₈O₄)_n, esta é utilizada na produção comercial de furfural, que por sua vez é empregado na fabricação de resinas, solvente no refino de petróleo, na fabricação de plásticos, como solvente para nitrato de celulose e acetato de celulose, na fabricação de inseticidas e como precursor do náilon (SHEN; ANDRIOLETTI; QUENEAU, 2020). Ainda pode ser aplicada na produção de bioetanol (SKIBA *et al.*, 2018), enchimento de uma matriz polimérica (GIUBILINI *et al.*, 2020), nanocristais celulose (OLIVEIRA *et al.*, 2019), e xilitol (RAO *et al.*, 2016; TAMANINI *et al.*, 2004b)

3.1.2 Casca de Soja

A soja (*Glycine max*) é uma planta originária da China, pertence à família Fabaceae (leguminosas), assim como a ervilha, o feijão e lentilha (DALL'AGNOL *et al.*, 2007). É uma cultura de importância e proporções globais, o Brasil é o maior produtor do grão, na safra 2020/21 atingiu a produção recorde de 135,9 milhões de toneladas, representando um aumento de 8,9% em relação à safra passada (CONAB 2021).

O conhecimento das transformações agroindustriais da soja se faz necessário para o entendimento das técnicas de processamento. É importante também considerar as operações, ao longo do processo, que resultarão em possíveis subprodutos (SILVA *et al.*, 2019). Os produtos da agroindústria da soja podem ser óleo bruto, óleo refinado, farelo, dentre outros, dependendo grau de verticalização do processamento. No momento da colheita e limpeza de grãos são gerados diversos resíduos, dentre os quais se destaca a vagem ou casca de soja. Estima-se em média que para cada hectare de soja produzido são gerados cerca de 3,0 a 4,0 toneladas de resíduos (BARREIROS *et al.*, 2020).

A casca (tegumento) é um resíduo obtido previamente por separação durante o processo de extração do óleo. Representa uma fração substancial de 7 a 8% da massa total de soja, é a maior quantidade de subprodutos na indústria de processos de soja. Prevê-se que a produção mundial total de soja seja de 371 milhões de toneladas até 2030 e haverá entre 30 e 37 milhões de toneladas de cascas de soja

disponíveis (BARREIROS *et al.*, 2020; PRETTO *et al.*, 2018; SILVA *et al.*, 2019).

A casca de soja é a parte externa do grão, e vem ganhando destaque no cenário nacional devido à crescente produção brasileira. É também conhecida como casquinha de soja, e comercializada na forma de casca ou casca peletizada (IPHARRAGUERRE; CLARK, 2003). É a parte da semente que apresenta a maior concentração de carboidratos (86%) (PRETTO *et al.*, 2018). Contém em média 46 a 51% de celulose, 16 a 18% de hemicelulose e 1,4 a 2% de lignina (YOO *et al.*, 2011; DEBIAGI *et al.*, 2020). Outros componentes de proporções menores são: proteínas (9%), lipídios (1%) e cinzas (1%) (PRETTO *et al.*, 2018). Goes *et al.* (2011) explicam ainda que o resíduo em questão apresenta alto teor de fibra em detergente neutro (FDN) e fibra em detergente ácido (FDA), mas baixa quantidade de lignina (em torno de 2%).

Sendo assim, por apresentar baixa concentração de lignina em relação a outros resíduos e a madeira, esse resíduo do processamento da soja apresenta vantagens para síntese de novos produtos, pois o processo de deslignificação se torna mais fácil, menos poluente e por consequência mais economicamente viável em comparação com outros resíduos com maiores teores de lignina.

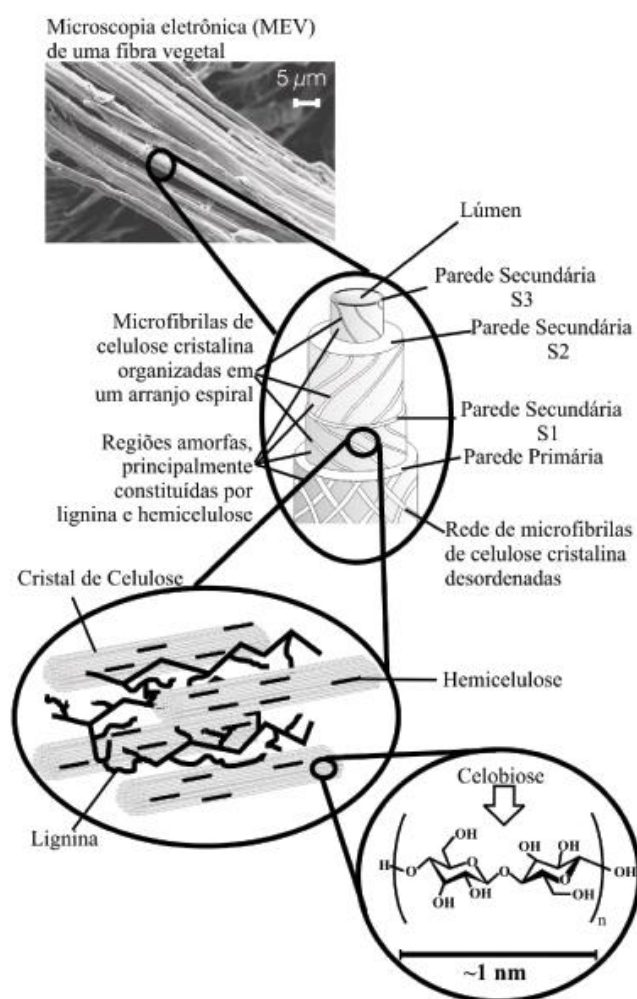
3.2 COMPLEXO LIGNOCELULÓSICO

A estrutura da parede vegetal é complexa, mas os componentes chave, sintetizados durante a fotossíntese são, celulose, hemicelulose e lignina. As fibras vegetais podem ser consideradas como compósitos de fibrilas de celulose mantidas unidas por uma matriz constituída de lignina e hemicelulose, cuja função é agir como barreira natural à degradação microbiana e servir como proteção mecânica. Suas características estruturais estão relacionadas à natureza da celulose e à sua cristalinidade (SILVA *et al.*, 2009; YU; LOU; WU, 2008).

O esquema típico da estrutura vegetal está representado na Figura 1. Cada fibra lignocelulósica tem uma estrutura de camadas complexas, formada por uma parede primária fina, inicialmente depositada durante o crescimento das células, que circunda uma parede secundária. A parede secundária é constituída por três

camadas (S1, S2 e S3), onde a camada intermediária (S2) determina as propriedades mecânicas da fibra e consiste em uma série de microfibrilas, helicoidalmente formadas por longas cadeias de celulose e organizadas no sentido da fibra (CARVALHO *et al.*, 2009; PIETAK *et al.*, 2007; TRUSS, 2011;).

Figura 1 – Estrutura da fibra vegetal.



Fonte: Silva *et al.* (2009).

Além dos compostos principais mencionados acima, são encontrados outros compostos menos abundantes na biomassa lignocelulósica. São eles: pectinas, carboidratos simples, terpenos, alcaloides, saponinas, polifenólicos, gomas, resinas, gorduras e graxas, entre outros (TRUSS; WOOD; RASCH, 2015; SILVA *et al.*, 2009).

3.2.1 Celulose

A celulose é um homopolissacarídeo linear constituído por moléculas de D-glicose unidas entre si através de ligações glicosídicas (Figura 2) do tipo β (1 \rightarrow 4) (HE *et al.*, 2020). Uma unidade de repetição da molécula apresenta dois tipos de grupos hidroxila: hidroxila primária no grupo metilol ($-\text{CH}_2\text{OH}$) em C_6 e grupos hidroxila secundários ($-\text{OH}$) em C_3 e C_4 , ambos hidrofílicos. Mas a celulose é insolúvel em água e em alguns solventes devido às fortes interações de hidrogênio entre as cadeias de celulose (TASHIKOVHI; MISHRA; MISHRA, 2020). Devido à configuração espacial alternada das ligações glicosídicas, a unidade de repetição da celulose é a celobiose, um dissacarídeo (AJAO *et al.*, 2018).

Figura 2 – União de moléculas de glicose para formar uma cadeia de celulose.



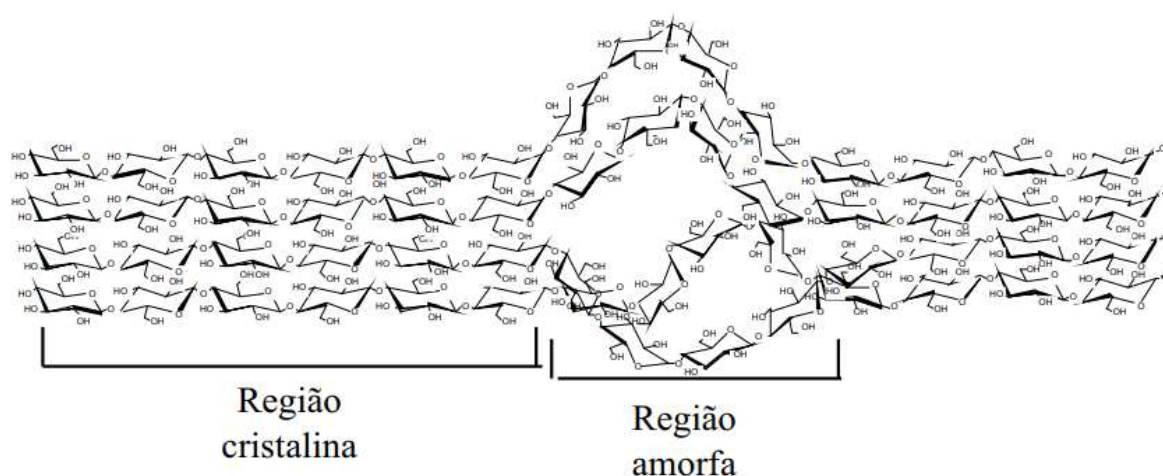
Fonte: Farinas (2011).

A disposição das ligações químicas na molécula de celulose forma estruturas microfibrilares, que confere a parede celular resistência mecânica (GANGULY *et al.*, 2020). As ligações de hidrogênio ou interações de Van der Waals, podem ocorrer na mesma molécula (intramolecular), sendo responsável pela rigidez das cadeias unitárias, ou entre moléculas adjacentes (intermolecular), o que caracteriza o arranjo aleatório da molécula (LIU *et al.*, 2020).

As microfibrilas consistem em regiões específicas, que são baseadas no arranjo das unidades de glicose. Essas podem ser altamente ordenadas e menos ordenadas, sendo então denominadas de região cristalina e amorfa (Figura 3), respectivamente (GANGULY *et al.*, 2020; NEVES *et al.*, 2020). A proporção entre as

regiões cristalina e amorfa determina o índice de cristalinidade (IC) da celulose, o que em conjunto com a orientação dos domínios cristalino e amorfo nas fibras afetam as propriedades mecânicas das fibras de celulose (OPREA; VOICU, 2020). A variação de comprimento, largura e grau de ordenação das microfibrilas depende da origem vegetal (BILAL *et al.*, 2020).

Figura 3 – Estrutura molecular da celulose, destacando as regiões cristalinas e amorfas.



Fonte: Farinas (2011).

Existem quatro diferentes tipos diferentes de polimorfos de celulose: I, II, III e IV (XING *et al.*, 2018). A celulose I é denominada nativa, pode ser encontrada em dois alomorfos I_{α} e I_{β} . O alomorfo I_{α} apresenta estrutura triclinica e é termodinamicamente mais estável, já o I_{β} possui um arranjo espacial monoclinico (NAGARAJAN *et al.*, 2017)

A celulose II é a forma cristalina mais estável, também chamada de celulose regenerada, que é obtida pelo processo de mercerização, que é realizado através de tratamento com NaOH, ou regeneração, que consiste na solubilização da celulose em solvente e precipitá-la em água (FAROOQ *et al.*, 2020; XING *et al.*, 2018). A principal diferença entre as duas formas de celulose é devido ao arranjo de seus átomos, por exemplo, a celulose II é empacotada em direções antiparalelas enquanto a celulose I na direção paralela (NAGARAJAN *et al.*, 2017; TASHIKOVHI; MISHRA; MISHRA, 2020;).

O polimorfo III é normalmente obtida pelo tratamento da celulose I e II com amônia, da mesma forma que a celulose IV é produzida com a modificação da celulose III por tratamento térmico a 260 °C (FAROOQ *et al.*, 2020; TASHIKOVHI;

MISHRA; MISHRA, 2020).

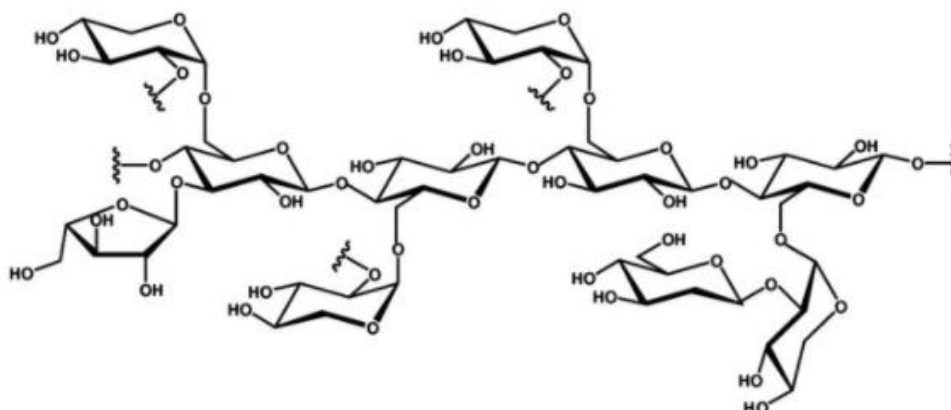
A celulose apresenta grande importância econômica, o Brasil ocupa o segundo lugar no *ranking* dos países produtores do material. Em 2020 foram produzidas 20,953 toneladas provenientes, principalmente, de madeiras do tipo pinus e eucalipto (IBÁ, 2021). O reflorestamento com árvores comerciais ainda é bastante discutido entre os especialistas, visto que a monocultura destas espécies não permite o plantio de árvores nativas, o que afeta toda biodiversidade do ecossistema local (ANDRADE *et al.*, 2020). Sendo assim, a celulose proveniente de outras matérias-primas, como os resíduos da agroindústria se mostra uma alternativa viável, pois abre espaço para destinação e utilização completa destes resíduos lignocelulósicos, contribuindo com a implantação da economia circular neste setor industrial, e unindo um modelo sustentável com tecnologia.

Na literatura é possível encontrar diferentes estudos que visam a utilização de resíduos para produzir diferentes materiais, alguns exemplos são: biofilmes, aerogéis, sistemas microparticulados. Alguns exemplos de aplicabilidade desses materiais são: adsorção de corantes (SALAMA, 2020), liberação controlada de medicamentos (LOFTY; BASTA, 2020; SHAH *et al.*, 2020), cosméticos (CHO; KOBAYASHI, 2020), e bioplásticos (AZMIN; HAYAT; NOR, 2020).

3.2.2 Hemiceluloses

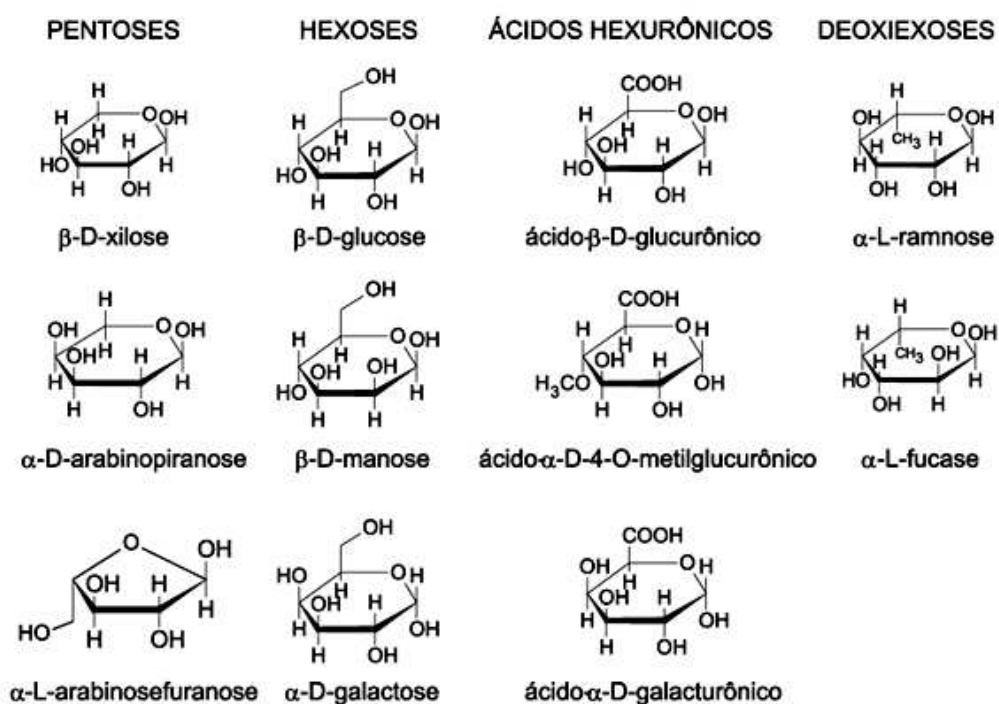
As hemiceluloses (Figura 4) são heteropolissacarídeos amorfos, apresentam baixa massa molecular e grau de polimerização entre 80 e 200. São sintetizadas no aparelho de Golgi e secretadas na parede celular durante a formação da parede secundária vegetal (TERRETT; DUPREE, 2019). Os principais açúcares (Figura 5) encontrados em sua estrutura são: pentoses (D-xilose; L-arabinose; L-ramnose), hexoses (D-galactose; D-manose; D-glicose; L-fucose), os ácidos urônicos (ácidos 4-O-metil-D-glucurônico e D-galacturônico) e vários açúcares neutros O-metilados (BILAL *et al.*, 2020; REN; SUN; PENG, 2008). Suas ramificações podem variar dependendo da natureza e da fonte de matéria-prima. Estes polissacarídeos estão ligados entre si através de ligações covalentes e ligações de hidrogênio, ou associados à lignina, ou a proteínas através de ligações cruzadas (AJAO *et al.*, 2018; BILAL *et al.*, 2020).

Figura 4 – Estrutura geral da hemicelulose.



Fonte: Adaptado de Donate (2014).

Figura 5 – Açúcares que compõe as unidades das hemiceluloses.



Fonte: Moraes, Nascimento e Melo (2005).

As hemiceluloses apresentam-se como misturas complexas de polissacarídeos, sendo os mais importantes as glucoxilanas, arabinoglucoxilanas, glucomananas, arabinogalactanas e galactoglucomananas (TERRETT; DUPREE, 2019). Portanto, o termo hemiceluloses não designa um único composto químico, mas sim vários compostos poliméricos presentes em vegetais fibrosos, possuindo cada

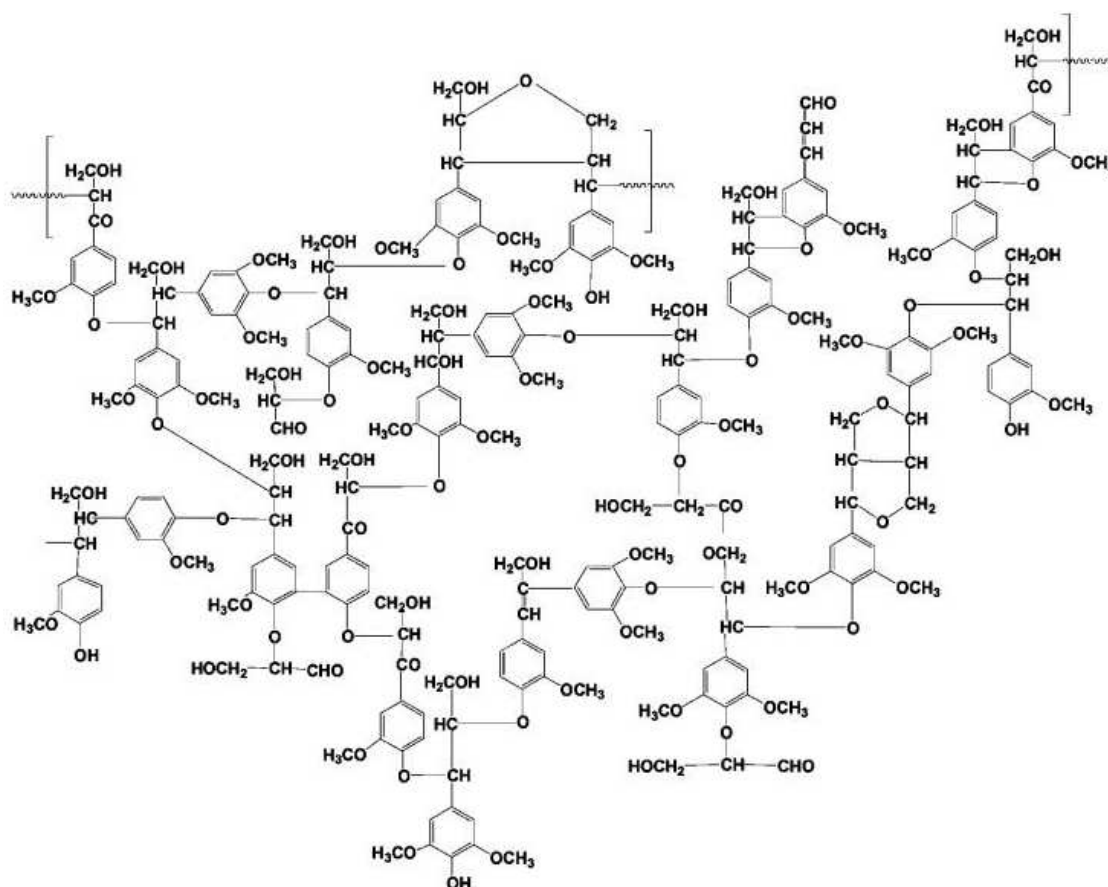
componente propriedades peculiares (YANG *et al.*, 2020). Mais comumente, a cadeia principal é linear e composta principalmente pela condensação de 90% de D-xilose e 10% de L-arabinose, unidas por ligações β (1 \rightarrow 4) (LIMAYEM; RICKE, 2012).

Ren, Sun e Peng, (2008) explicam que a hemicelulose da maioria dos resíduos agrícolas é facilmente acessível e hidrolisada, o processo pode ocorrer por ácidos fracos ou até por água quente. Os açúcares derivados das hemiceluloses são amplamente difundidos no conceito de biorrefinaria (ISLAM *et al.*, 2020; YANG *et al.*, 2020). São convertidos em biocombustíveis, ácidos orgânicos, álcoois de açúcar ou furanos. A transformação dos açúcares pode ser por meio de uma conversão bioquímica (fermentação) ou química. Alguns dos usos diretos de açúcares hemicelulósicos incluem cultivo de levedura, produção de enzimas e filmes de polímero para embalagem (AJAO *et al.*, 2018; MOODLEY; SEWSYNKER-SUKAI; KANA, 2020).

3.2.3 Lignina

A lignina apresenta estrutura tridimensional, hidrofóbica, altamente ramificada, podendo ser considerada uma substância polifenólica (Figura 6). Apresenta um arranjo espacial complexo de várias unidades de fenilpropano, podendo ainda apresentar grupos substituintes, hidroxila e metoxila, para o grupo fenil (MA *et al.*, 2021).

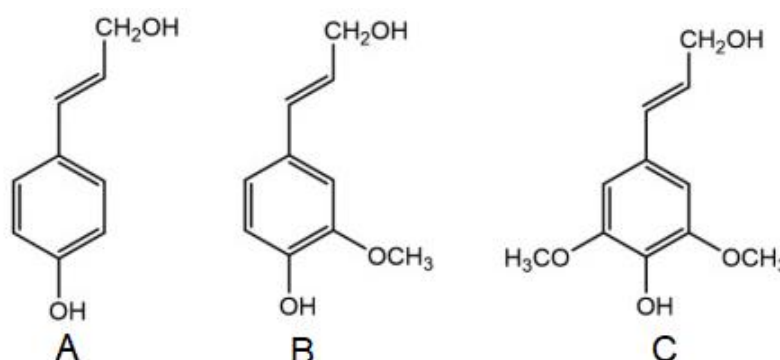
Figura 6 – Estrutura proposta para molécula de lignina.



Fonte: Yu, Lou e Wu, (2008).

A síntese da lignina ocorre enzimaticamente no interior das células vegetais, podendo ocorrer a partir da polimerização de três diferentes álcoois: sinapílico; cumarílico; coniferílico (Figura 7) (PARIT; JIANG , 2020; TERRETT; DUPREE, 2019). Os tipos de ligações predominantes da molécula são do tipo éter simples (β -O-C₄; α -O-C₄; C₄-O-C₅) e carbono-carbono (β -C₅; β - β ; C₅-C₅ e β -C₁) (WANG *et al.*, 2020). Sendo assim, Favela *et al.* (2020) explicam que devido ao complexo mecanismo de biossíntese e a variedade da molécula na natureza, ainda não foi possível elucidar completamente a molécula de lignina. A estrutura química da lignina é heterogênea e depende de muitos fatores: o tipo de planta, os tipos de células que a formam, entre outros (BILAL *et al.*, 2020).

Figura 7 – Estrutura molecular dos álcoois precursores da lignina: A (*p*-hidroxifenil ou cumarílico); B (guaiacil); C (sinapil).



Fonte: Adaptado de Parit e Jiang (2020).

A lignina confere a característica impermeável e recalcitrante às paredes celulares das plantas, evitando assim o ataque microbiano e químico (MOODLEY; SEWSYNKER-SUKAI; KANA, 2020). A força de adesão entre as fibras de celulose e a lignina é ampliada pela existência de ligações covalentes entre as cadeias de lignina e os constituintes da celulose e da hemicelulose (FAVELA *et al.*, 2020),

Dos componentes da parede vegetal a lignina é mais subutilizada, a maior parte dos estudos sobre o seu aproveitamento e aplicação sustentável são extremamente limitados e a maioria deles se concentra apenas em sua combustão para obtenção de energia (LIAO *et al.*, 2020; PARIT; JIANG, 2020). Wang *et al.* (2020) explicam que as maiores concentrações de lignina residual provêm das indústrias de papel e bioetanol, e se encontram na forma líquida. Aproximadamente, 2 toneladas de resíduo é gerado ao produzir uma tonelada de etanol de celulose, sendo que somente 1% é utilizado como produto de alto valor. Gu *et al.* (2021) ainda complementam que os resíduos de lignina da indústria de papel são atualmente usados como combustível de baixa qualidade no processo de polpação, porque a decomposição da lignina em monômeros é difícil devido à sua complexidade estrutural e recalcitrância.

Porém, têm crescido o número de publicações científicas que procuram diferentes aplicações aos resíduos de lignina, produzidos através de diferentes métodos de extração. Alguns exemplos são: produtos químicos industriais e adesivos de base biológica (CAO *et al.*, 2018a; GROSSMAN; VERMERRIS, 2019), compostos poliméricos adsorventes e automotivos (WANG *et al.*, 2019), aplicações

biomédicas e engenharia de tecidos (FIGUEIREDO *et al.*, 2019), indústria têxtil (CAYLA *et al.*, 2016), e purificação da água (WANG *et al.*, 2020).

3.3 DERIVADOS DE CELULOSE

A disponibilidade dos grupos hidroxila ($-OH$) ao longo da cadeia de celulose é o que possibilita a utilização desse material em diversas áreas biotecnológicas. A substituição química desse grupo funcional confere novas características ao biopolímero, como a alteração solubilidade em água e em solventes orgânicos. Estas características, juntamente com a flexibilidade e resistência mecânica da celulose nativa são vantajosas e atraentes para a indústria (LIZUNDIA *et al.*, 2020; XIA *et al.*, 2020).

A partir da substituição dos grupos $-OH$ de cada unidade de glicose, podem ser obtidos diferentes derivados de celulose, que são classificados principalmente em ésteres e éteres de celulose, conforme pode-se observar na Tabela 1. Vale ressaltar que dentre estes derivados, o acetato de celulose é o que tem maior importância comercial (QUINTANA *et al.*, 2016; WSOO *et al.*, 2020).

Tabela 1 – Derivados comuns de celulose.

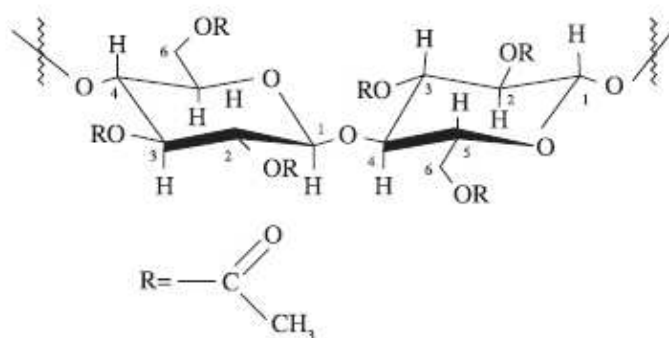
Derivado	Exemplo	Grupo Funcional
Ésteres de celulose		
Orgânicos	Acetato de celulose	$-CH_3(C=O)$
	Triacetato de celulose	$-CH_3(C=O)$
	Propionato de celulose	$-CH_3CH_2(C=O)$
	Propionato de celulose	$-CH_3CH_2(C=O)$
Inorgânicos	Butirato de celulose	$-CH_3CH_2CH_2(C=O)$
	Nitrato de celulose	$-NO_2$
	Sulfato de celulose	$-SO_3H$
Éteres de celulose		
Alquil	Metilcelulose	$-CH_3$
	Etilcelulose	$-CH_3CH_2$
	Metiletil celulose	$-CH_3CH_2$
Hidroxiálquil	Hidroxietil celulose	$-CH_2CH_2OH$
	Hidropropilcelulose	$-CH_2CH(OH)CH_3$
	Hidroxietilmetilcelulose	$-CH_2CH_2OH$
	Hidroxipropilmetilcelulose	$-CH_2CH(OH)CH_2$
	Etilhidroxietil celulose	$-CH_2CH_2OH$
Carboxialquil	Carboximetilcelulose	$-CH_2COOH$

Fonte: Adaptado de Muqet *et al.* (2020).

3.3.1 Acetato de Celulose

Um dos ésteres mais importantes produzidos industrialmente é o acetato de celulose (AC) (Figura 8). Mesmo sendo, normalmente, mais caro que os produtos derivados do petróleo, apresenta uma demanda crescente devido as suas excelentes propriedades e apelo ecológico (QUINTANA *et al.*, 2016). É produzido pela substituição dos grupos hidroxila das unidades de glicose por grupos acetila (WSOO *et al.*, 2020).

Figura 8 – Estrutura do acetato de celulose.



Fonte: Cerqueira *et al.* (2010).

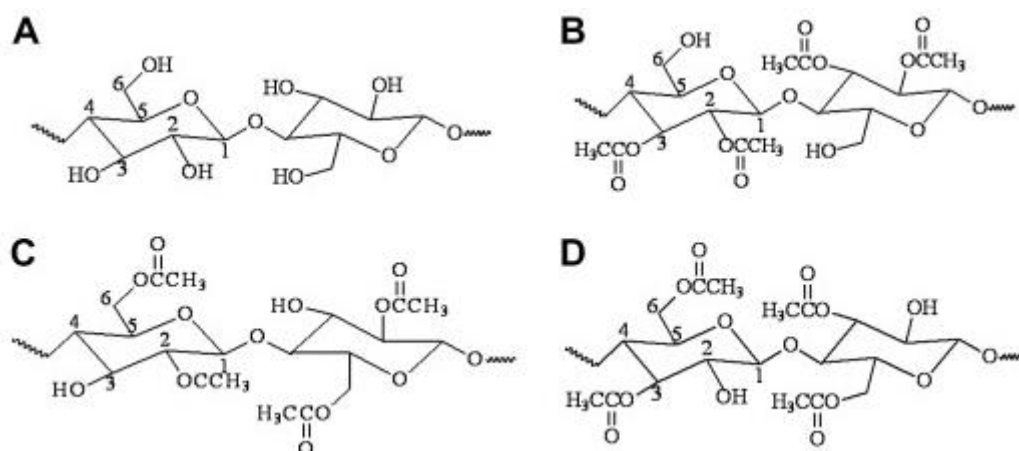
É considerado um material biocompatível, biodegradável, não irritante e não tóxico (SANTOS *et al.*, 2021). Entretanto, estudos têm demonstrado preocupação com os impactos de materiais ditos “verdes”. Yadav e Hakkarainen (2021) explicam que a susceptibilidade à degradação do AC é altamente influenciada pelo grau de substituição do grupo acetila, e é inversamente proporcional ao aumento da presença de grupos $-COCH_3$. Além disso, a massa molar, a cristalinidade, tamanho e forma macroscópica também apresentam algum grau de influência na taxa de biodegradação (LAYCOCK *et al.*, 2017). Filho *et al.* (2005) ainda explicam que a biodegradabilidade nos acetatos diminui na seguinte ordem: triacetato de celulose, diacetato de celulose e monoacetato de celulose.

O grau de substituição (GS) desse material é um dos parâmetros mais importantes em sua síntese, pois influencia nas propriedades físico-químicas, térmicas e mecânicas, e por consequência em suas possíveis aplicações. O GS está relacionado com o número médio de grupos $-OH$ substituídos por unidade de glicose, podendo variar de zero a três (trisubstituído) (OLIVEIRA *et al.*, 2012). Um exemplo

prático da influência do GS é a solubilidade, por exemplo, a celulose (GS = 0) é insolúvel na maioria dos solventes, mas quando se aumenta o GS no AC, a solubilidade é alterada, com um substituinte (GS \approx 1) o material é solúvel em água; com dois substituintes (GS \approx 2) é solúvel em tetraidrofurano ou acetona; com três substituintes (GS \approx 3) é solúvel em diclorometano ou clorofórmio (CERQUEIRA *et al.*, 2010; KHOSHNEVISAN *et al.*, 2018;).

Além do GS, as propriedades deste polímero vêm principalmente do alto grau de polimerização e orientação linear das moléculas. Uma vez que a matriz de interações de hidrogênio no AC (Figura 9) desempenha um papel fundamental em suas propriedades, é de grande importância investigar a estrutura dessas interações, para distinguir e especificar diferentes tipos de ligações no polímero, que irá fornecer uma compreensão mais profunda deste material, conseqüentemente expandindo suas aplicações industriais (GUO; WU, 2008).

Figura 9 – Conformações moleculares da celulose (A) e diacetatos de celulose (B; C e D).



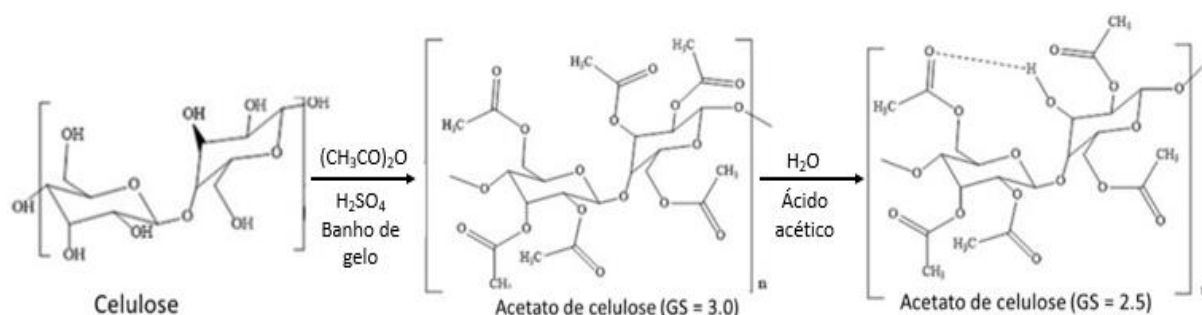
Fonte: Guo e Wu (2008).

Apesar de todas as vantagens já mencionadas acima, ainda existem aspectos estruturais e de aplicabilidade que demandam um pouco mais de investigação. Por exemplo, devido a presença de fortes interações de hidrogênio intra e intermoleculares nas hidroxilas residuais, o AC apresenta alta temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão perto da de decomposição (~ 240 °C) e baixa solubilidade em solventes comuns, o que limita o seu processamento comparado com os plásticos comuns. (BOULVEN *et al.*, 2019; PHUONG; LAZZERI, 2012).

3.3.1.1 Processo de obtenção do acetato de celulose

Tradicionalmente a síntese do acetato ocorre a partir de celulose extraída da madeira ou do algodão, usando ácido acético como solvente, anidrido acético como agente acetilante, na presença de ácido sulfúrico como catalisador (CANDIDO; GODOY; GONÇALVES, 2017; LI *et al.*, 2009). A sua produção comercial foi reconhecida em 1919 e continua empregando ainda os mesmos princípios (NEMR *et al.*, 2015). A síntese ocorre em duas etapas, a primeira é a acetilação da celulose na forma de um triacetato (GS = 3), e a segunda corresponde à hidrólise do triacetato de celulose com os GS requeridos (Figura 10). Geralmente são obtidos com GS entre 2,45 e 2,50, que confere alta solubilidade em vários tipos de sistemas de solvente, e boas propriedades de fusão. Essas propriedades facilitam a utilização da CA em uma variedade de produtos. Este método foi relatado inicialmente por Paul Schützenberger em 1865 (CANDIDO; GODOY; GONÇALVES, 2017; WSOO *et al.*, 2020).

Figura 10 – Representação da reação de acetilação na síntese do acetato de celulose.



Fonte: Adaptado de Wsoo *et al.* (2020).

As reações de acetilação podem ser do tipo homogênea ou heterogênea (CERQUEIRA *et al.*, 2010), e a escolha de uma dessas vias afeta as propriedades do material final (FILHO *et al.*, 2009). Na via homogênea a celulose é dissolvida no meio reacional, acarretando a destruição da estrutura cristalina, levando assim a mudanças morfológicas das fibras celulósicas. Na via heterogênea utiliza-se um agente não-inchante, que mantém a estrutura fibrosa da celulose, e é obtido um material mais fibroso e cristalino, que difere do material obtido pela via homogênea (FILHO *et al.*, 2009; FILHO *et al.*, 2005).

Dos reagentes tradicionais na reação de acetilação para obtenção do AC, o catalisador é o que gera mais discussão, pois a presença do ácido sulfúrico

resulta em resíduos tóxicos. Recentemente outras abordagens têm surgido a fim substituir o ácido sulfúrico, visando um processo mais limpo e menos nocivo ao meio ambiente. A utilização de líquidos iônicos (TIAN *et al.*, 2014) como catalisadores tem sido descrita na literatura. NEMR *et al.* (2015) relatam o uso da N-iodossuccinimida catalisador na presença de anidrido acético, em um sistema livre de solvente para a acetilação da celulose. Li *et al.* (2009) explicam que outra opção para tentar minimizar a quantidade de resíduos ao final do processo é utilizar um método onde o solvente é dispensável, uma opção seria a irradiação de microondas. Essa técnica além de reduzir a quantidade de solvente, também demanda menos tempo de reação.

Dois grupos funcionais estão presentes na molécula de AC, acetila ($-\text{COCH}_3$) e hidroxila ($-\text{OH}$), sendo o grupo hidroxila bastante polar. As interações intra e intermoleculares ocorrem devido às interações de hidrogênio entre os grupos hidroxila, hidroxila e acetato ou, ainda, interações de dispersão mais fracas entre os grupos éster. Quais interações e em que extensão são destruídas durante a dissolução da celulose pode ser determinar pela natureza do solvente utilizado na acetilação por via homogênea (BOCAHUT *et al.*, 2014). As propriedades do AC são diretamente afetadas pela razão entre grupos acetila e hidroxila, tais como, solubilidade, higroscopicidade, propriedades térmicas, ópticas e mecânicas (ALMEIDA *et al.*, 2013; BOCAHUT *et al.*, 2014;).

3.3.1.2 Aplicações do acetato de celulose

O AC é um material muito versátil, apresenta uma vasta gama de aplicações, como, revestimentos, fibras têxteis, filtros de cigarros, filmes fotográficos, tintas a óleo, compósitos laminados, produtos médicos e farmacêuticos (NEMR *et al.*, 2015; SHIPOVSKAYA; ROGACHEVA; MALINKINA, 2020). É também um adsorvente altamente eficiente devido a sua porosidade (CANDIDO; GOLÇALVEZ, 2016). Encontra também funcionalidade como matriz para liberação controlada de fármacos (KHATIBI *et al.*, 2021; TOPEL *et al.*, 2021). Alguns estudos têm demonstrado a viabilidade de embalagens de filme de acetato de celulose, proporcionando boa proteção para alimentos ou compostos suscetíveis à fotooxidação (ASSIS *et al.*, 2021; TEIXEIRA *et al.*, 2021).

Uma das aplicações mais difundidas desse material é como membrana de filtração. Membranas destinadas ao sequestro de CO₂ são comercializadas desde 1980, as maiores produtoras do ramo são: Cynara® e UOP Separex®. Um dos maiores desafios na aplicação do AC como membrana é obter elevado grau de acetilação, pois a diferença de tamanho do grupo hidroxila para o grupo acetila reduz o empacotamento da cadeia celulósica, como também, interrompe as ligações de hidrogênio intermoleculares, melhorando as propriedades de permeabilidade aos gases da membrana (MOGHADASSI *et al.*, 2014; SCHOLLES; STEVENS; KENTISH, 2012). As membranas também são aplicáveis na dessalinização da água do mar (ALI; WILLIAM; FADL, 2020), hemodiálise (AZHAR *et al.*, 2021; EDUOK *et al.*, 2021), remoção de pesticidas (ABDELHAMEDD; ABDEL-GAWAD; EMAM, 2021) e metais pesados (IDRESS *et al.*, 2021).

Devido às suas excelentes propriedades mecânicas, alta afinidade com outras substâncias e propriedades regenerativas, este polímero foi extensivamente estudado e usado para curativos, substitutos dérmicos e tecidos de pele projetados para a cicatrização eficiente de feridas (SANTOS *et al.*, 2021). As nanofibras eletrofiadas de AC têm ganhado espaço na entrega de agentes terapêuticos, engenharia de tecidos, curativos e na imobilização de enzimas (BAPTISTA *et al.*, 2021).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAL

Foram utilizados dois resíduos agroindustriais, a casca de aveia (CA) e a casca de soja (CS), ambos doados gentilmente pela SL Alimentos (Mauá da Serra, Paraná, Brasil). Os resíduos foram secos em estufa de circulação de ar (45 °C), moídos e sua granulometria uniformizada empregando-se tamizes (48-100 mesh).

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Extração da Celulose

A extração da celulose das CA e CS foi realizada com ácido peracético (APA) através de metodologia descrita por Paschoal *et al.* (2015). Foram utilizados 2 L de uma mistura de peróxido de hidrogênio 120 V, ácido acético e água na proporção de 38 : 50 : 12 para branqueamento de 80 g de cada resíduo seco, que permaneceu sob agitação a temperatura de 80 °C por 48 h. As amostras foram filtradas a vácuo e a porção sólida foi lavada até atingir pH entre 5,5 – 6,5 e seca a 35 °C até peso constante, e o rendimento da celulose de aveia (CEA) e soja (CES) foi calculado com base na massa inicial de resíduo.

4.2.1.1 Teor de celulose, hemicelulose e lignina dos resíduos *in natura* e da celulose extraída dos resíduos

As frações de celulose e hemicelulose foram determinadas de acordo com o método descrito por Van Soest (1965), com modificações, através das quantificações de fibras em detergente ácido (FDA) e fibras em detergente neutro (FDN). Foram pesadas 0,5 g da amostra em erlenmeyer de 100 mL e adicionado 50 mL do reagente. Os erlenmeyers tampados com papel alumínio foram colocados em banho maria, em ebulição, por 1 h. Após esse período, a amostra foi lavada a vácuo com papel filtro, até parar de espumar e uma última lavagem foi realizada com 40 mL de acetona. A amostra foi seca em estufa a 60 °C por 24 h e pesada. Os resultados

da pesagem de ambos os procedimentos, realizados em triplicata, foram utilizados para o cálculo das porcentagens em FDN e FDA, através das Equações 1 e 2.

$$\%FDN = \frac{(\text{Peso da amostra final})}{\text{Peso da amostra inicial (base seca)}} \times 100 \quad \text{Eq. 1}$$

$$\%FDA = \frac{(\text{Peso da amostra final})}{\text{Peso da amostra inicial (base seca)}} \times 100 \quad \text{Eq. 2}$$

O teor de hemicelulose foi calculado por (%FDN - %FDA). E o teor de celulose por (%FDA - %Lignina).

O teor de lignina foi mensurado de acordo com as normas TAPPI (1999), utilizando o procedimento T222 om-88. Um béquer contendo 1 g de amostra e 10 mL de H₂SO₄ 72% foi colocado em banho maria a 60 °C por 7 min em agitador magnético. Após esse período, ao sistema foi adicionado 275 mL de água destilada, colocado em erlenmeyer de 500 mL e autoclavado por 30 min. Posteriormente a solução foi filtrada e o resíduo lavado com água destilada até atingir pH neutro. O resíduo foi seco em estufa a 60 °C por 24 h. A determinação teor de lignina foi realizada com base na diferença entre as massas.

4.2.2 Produção do Acetato de Celulose (AC)

4.2.2.1 Acetilação homogênea

O triacetato ou diacetato de celulose foi produzido através de uma mistura contendo 3 g de celulose extraída de cada resíduo e 75 mL de ácido acético, e submetida à agitação por 30 min. Posteriormente, uma solução composta de 0,24 mL de H₂SO₄ e 27 mL de ácido acético foi adicionada ao sistema e agitado por mais 25 min. A mistura foi filtrada e 32 mL de anidrido acético foram adicionados ao filtrado. O sobrenadante e a porção sólida foram novamente misturados e agitados por 30 min. Após este período, o sistema permaneceu em repouso em diferentes tempos (6; 14; 18 e 24 h) a 28 °C. Por fim, a mistura foi filtrada e água foi adicionada lentamente a solução em agitação até total precipitação do acetato de celulose. O precipitado foi lavado exaustivamente com água destilada a fim de remover o ácido acético, e seco

em estufa a 28 °C por 24 h (CERQUEIRA *et al.*, 2010). As amostras produzidas foram denominadas ACa_Cat6h, ACa_Cat14h, ACa_Cat18h, ACa_Cat24h para as amostras obtidas a partir da CA após 6, 14, 18 e 24 h de reação, respectivamente; e foram denominadas ACs_Cat6h, ACs_Cat14h, ACs_Cat18h, ACs_Cat24h para as amostras obtidas a partir da CS após 6, 14, 18 e 24 h de reação, respectivamente.

4.2.2.2 Acetilação hidrotérmica livre de solvente e catalisador

A acetilação utilizando um método, livre de solvente e catalisador foi baseada em BRUM *et al.* (2012), com modificações. Aproximadamente 3 g de celulose extraída de cada resíduo foi misturada com 100 mL de anidrido acético, em béquer de 400 mL. O frasco foi fechado e submetido à alta pressão, em autoclave vertical (Prismatec, modelo CS, São Paulo, Brasil) à pressão de 1,5 atm e sob temperatura de 121 °C por diferentes tempos (1 h; 1 h:30 min e 2 h). Após esses períodos, ao béquer já frio, adicionou-se 250 mL de água destilada, e o resíduo sólido foi filtrado até a neutralidade do filtrado, e por último, com etanol. A celulose foi seca em estufa a 28 °C por 24 h. As amostras produzidas foram denominadas ACa_HT1h, ACa_HT1:30h e ACa_HT2h para as amostras obtidas a partir da CA após 1, 1:30 e 2h de reação, respectivamente; e foram denominadas ACs_HT1h, ACs_HT1:30h e ACs_HT2h para as amostras obtidas a partir da CA após 1, 1:30 e 2h de reação, respectivamente.

4.2.3 Caracterização dos Acetatos de Celulose

4.2.3.1 Grau de substituição

A análise titrimétrica ocorreu pela adição de 5 mL de NaOH 0,25 mol.L⁻¹ e 5 mL de etanol em 0,1 g de AC. Após 24 h foi adicionado 10 mL de HCl 0,25 mol.L⁻¹, e o sistema permaneceu em repouso por mais 30 min. Em seguida a solução foi filtrada e titulada com NaOH padronizada com biftalato de potássio, utilizando-se fenolftaleína como indicador. Inicialmente foi determinada a porcentagem (% m/m) de grupos acetila (GA) que foram substituídos na cadeia celulósica (Equação 3), e em seguida, a determinação do grau de substituição (GS) (Equação 4):

$$GA (\%) = \frac{[V_b \cdot \mu_b - V_a \cdot \mu_a] \cdot 43 \cdot 100}{m_{ac}} \quad \text{Eq. 3}$$

$$GS = \frac{162 \cdot GA}{(43 \cdot 100) - (42 \cdot GA)} \quad \text{Eq. 4}$$

onde V_b é a soma do hidróxido de sódio adicionado no procedimento e gasto na titulação, V_a é o volume de ácido clorídrico adicionado, μ_a e μ_b são as molaridades das soluções de ácido clorídrico e hidróxido de sódio, respectivamente, e m_{ac} é a massa de AC utilizada (CERQUEIRA *et al.*, 2010).

4.2.3.2 Determinação da massa molar viscosimétrica (Mv)

A viscosidade das amostras foi determinada de acordo com o procedimento descrito pela norma ABNT – NBR 7730 (ABNT, 1998). As amostras de CEA, CES e dos acetatos produzidos pelo método hidrotérmico foram solubilizadas numa solução composta por 25 mL de cuproetilenodiamina e 25 mL de água deionizada. Para as demais amostras de AC obtidos pela via homogênea foi utilizado um sistema solvente diclorometano/etanol (8/2 v/v) (SANTOS *et al.*, 2020).

O ensaio ocorreu pela dispersão de 0,25 g de cada amostra em seus respectivos solventes, permanecendo em agitação magnética por 1h. Após esse período, as medidas ocorreram em sala de temperatura ambiente controlada, próxima à 25 °C, com o auxílio de um viscosímetro capilar de Ostwald n° 150 (Paragon Scientific CFR05NC, United Kingdom) onde cada amostra foi medida cinco vezes. Uma quantidade da amostra dissolvida foi inserida no viscosímetro e seu tempo de escoamento entre um menisco e o outro foi anotado. A partir dos tempos de escoamento determinou-se a viscosidade relativa (η_{rel}), conforme Equação 5:

$$\eta_{rel} = \frac{t}{t_0} \quad \text{Eq. 5}$$

onde t é a média de tempo de escoamento da amostra dissolvida e t_0 é a média de tempo de escoamento do solvente puro.

A partir do valor obtido da viscosidade relativa (η_{rel}) foi possível calcular a viscosidade específica (η_{sp}) através da Equação 6:

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1 \quad \text{Eq. 6}$$

Para calcular a viscosidade intrínseca ($[\eta]$) foi utilizado o método do ponto único, segundo a Equação 7 (SOLOMON; CIUTÁ, 1962):

$$[\eta](\text{g}/\text{cm}^3) = \frac{\sqrt{2 \cdot (\eta_{sp} - \ln \eta_r)}}{c} \quad \text{Eq. 7}$$

onde C é uma constante adimensional com valor de 0,005.

A dependência da viscosidade intrínseca com a massa molecular é dada através da Equação 8 de Mark-Houwink-Sakurada (KNAUS; BAUER-HEIM, 2003):

$$[\eta] = K \cdot M_v^\alpha \quad \text{Eq. 8}$$

onde $K = 7.5 \times 10^{-3}$ e $\alpha = 1$ para o solvente cuproetilenodiamino (CAUX *et al.*, 2010) e $K = 13.9 \times 10^{-3}$ e $\alpha = 0.834$ para o sistema solvente diclorometano/etanol (SANTOS *et al.*, 2020).

4.2.3.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Para o ensaio de FTIR as amostras foram secas até peso constante (45 °C em estufa de circulação de ar) e pulverizadas. Posteriormente as amostras foram submetidas a alta pressão com KBr para formação de pastilhas. As análises foram realizadas em equipamento Shimadzu FT-IR – 8300 (Japão), com resolução espectral de 4 cm^{-1} e uma faixa espectral de 4000 a 500- cm^{-1} .

4.2.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para análise morfológica do acetado de celulose foi utilizado um microscópio FEI Quanta 200 (Oregon, EUA). As amostras secas foram montadas para visualização em tocos de bronze usando fita dupla face, com as superfícies metalizadas com uma fina camada de ouro (40 – 50 nm). Todas as amostras foram

examinadas usando um acelerador tensão de 30 kV. Para comparação, as amostras das cascas de soja (CS) e aveia (CA), e da celulose extraída de ambos os resíduos também foram analisados por MEV.

4.2.3.5 Difração de Raios-x (DRX)

A cristalinidade de cada amostra foi investigada por raio-X de difração. Cada amostra foi finamente pulverizada (partículas < 0,149 nm) e a análise conduzida usando Difratomêtro PANalytical X'Pert PRO MPD (Holanda) com cobre radiação $K\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) nas condições operacionais de 40 kV e 30 mA. Todos os ensaios foram realizados à uma taxa de rampa de $1^\circ / \text{min}$. O índice de cristalinidade relativa (IC) foi calculado de acordo Segal *et al.* (1959) pela Equação 9:

$$IC (\%) = \frac{(I_{002} - I_{am})}{I_{002}} \times 100 \quad \text{Eq. 9}$$

onde I_{002} é a intensidade do pico 002 (aproximadamente $2\theta = 20^\circ - 22^\circ$) e I_{am} é a intensidade correspondente ao pico em $2\theta = 18^\circ$.

4.2.3.6 Teste de solubilidade

A solubilidade do AC foi investigada pela metodologia descrita por SILVA (2014), com modificações. Foram dispersos 0,1 g de cada amostra em 15 mL de água, diclorometano (DCM) e dimetilsulfóxido (DMSO), em vigorosa agitação por 6 e 24 h. O material sólido que permaneceu em suspensão foi filtrado e submetido a secagem a 40°C . A solubilidade foi determinada com base na massa inicial da amostra.

4.2.3.7 Teste de hidrofobicidade

As porcentagens de hidrofobicidade foram calculadas de acordo com Brum *et al.* (2012), com algumas modificações. Uma amostra de 1,00 g de AC foi colocada em béquer de 100 mL com 20 mL de água destilada. Em seguida, 20 mL de hexano foi adicionado, e a solução foi vigorosamente agitada por 3 min. Após

agitação, a solução permaneceu em repouso por 5 min. A fase aquosa foi retirada e o material foi seco em estufa a 28 °C até peso constante. As estimativas do grau de hidrofobicidade foram calculadas de acordo com a Equação 10:

$$H (\%) = \left(\frac{m_f}{m_i} \right) \cdot 100 \quad \text{Eq. 10}$$

onde m_f é a massa final após secagem e m_i a massa inicial da amostra.

4.2.3.8 Capacidade de absorção de óleo

A capacidade de absorção de óleo das amostras foi baseada na metodologia descrita por Lu *et al.* (2013), com modificações. Cerca de 0,05 g de cada amostra (M_0) e 2,5 mL de óleo de soja (M_1) foram colocados em tubos falcon, previamente pesados, e misturados em vortex (Modelo Phoenix Luferco, modelo AP56, Brasil) por 10 min a 600 rpm. Posteriormente as amostras foram submetidas a centrifugação (Centrífuga Hettich, modelo universal 320R, Alemanha) por 30 min a 9000 rpm. A camada de óleo livre (M_2) foi removida, e a quantidade de óleo absorvido (CAO) estimado conforme Equação 11:

$$\text{CAO (g/g)} = \frac{(M_1 - M_2)}{M_0} \quad \text{Eq. 11}$$

4.2.3.9 Molhabilidade

As amostras de AC foram misturadas com dois solventes imiscíveis, água (densidade = 1,000 g.cm⁻³) e diclorometano (d: 1,335 g.cm⁻³), com diferentes polaridades e densidades para observar a afinidade entre as amostras e os solventes, de acordo com o protocolo descrito por Namazi e Dadkha (2010).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 TEOR DE CELULOSE, HEMICELULOSE E LIGNINA DOS RESÍDUOS *IN NATURA* E DA CELULOSE EXTRAÍDA DOS RESÍDUOS

De acordo com a Tabela 2, a casca de aveia (CA) *in natura* apresentou teores de celulose, hemicelulose e lignina de 15,14; 34,11 e 37,58%, respectivamente. Já a casca de soja (CS) *in natura* era composta por 38,78; 18,14 e 2,55% de celulose, hemicelulose e lignina, respectivamente. Os valores encontrados neste trabalho destoam, em partes, dos relatos na literatura, como por Barros *et al.* (2020b) que encontraram 40,62% de celulose na CS *in natura*, e Gil-Giraldo *et al.* (2021) aonde a CA crua apresentou 26% de celulose. Porém, a quantificação exata da composição dos resíduos lignocelulósicos é influenciada pelo ambiente, tipo de solo, diferentes origens de sementes, métodos de descasque e processos de tratamentos e quantificações (DEBIAGI *et al.*, 2021).

Tabela 2 – Resultados obtidos após tratamento com ácido peracético.

Amostras	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)	Rendimento (%-g/100 g resíduo)
CA	15,14 ± 3,98 ^c	34,11 ± 1,39 ^a	37,58 ± 3,99 ^a	-
CEA	85,58 ± 0,99 ^a	4,37 ± 2,44 ^c	8,32 ± 0,30 ^b	36,83
CS	38,78 ± 0,90 ^b	18,14 ± 1,30 ^b	2,55 ± 0,25 ^c	-
CES	79,52 ± 2,01 ^a	2,15 ± 0,58 ^c	1,49 ± 2,55 ^c	29,36

Médias ± desvio padrão. Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa entre as médias (Teste de Tukey $p \leq 0,05$).

O teor de celulose da aveia aumentou para 85,58% (CA para CEA), representando um aumento de 465,25%. Já para soja o conteúdo de celulose foi de 79,528 % (CS para CES), um ganho de 105,05%. O aumento no conteúdo celulósico pode ser atribuído à redução de outros polissacarídeos ou conteúdo não fibrosos (JIANG *et al.*, 2021). O rendimento do processo foi de 36,83 e 29,36% para CEA e CES, respectivamente. Ou seja, cada 100 g de casca de aveia e soja resultaram em 36,83 e 29,36 g, respectivamente, do material branqueado (Tabela 2).

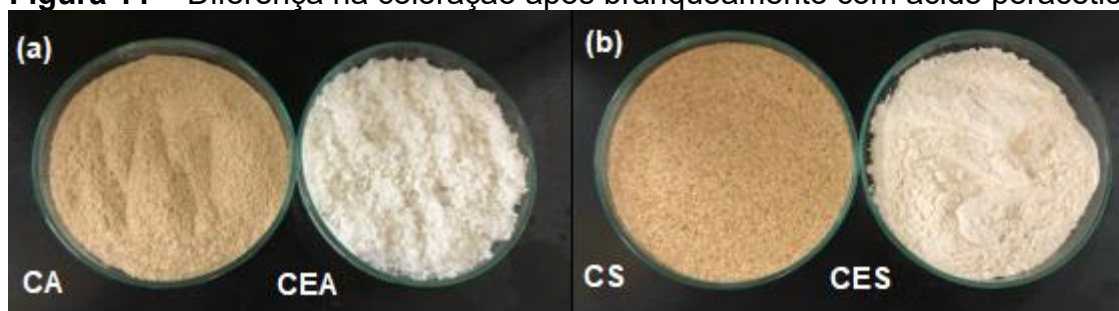
Na deslignificação da CA houve uma diminuição significativa da quantidade de lignina, com teores decrescendo de 37,58 para 8,32%. Já para a CS, como o teor de lignina já era bastante baixo, a porcentagem de variação não foi significativa (Tabela 2).

O conteúdo de hemicelulose na celulose branqueada foi significativamente menor para os dois resíduos, com teores de 4,37 e 2,15% para CEA e CES, respectivamente (Tabela 2). Esse resultado demonstra a influência da organização estrutural menos complexa da hemicelulose, em relação a celulose e lignina, podendo ser mais facilmente removida pelos diferentes métodos de branqueamento (MENESES *et al.*, 2020).

Levando em consideração o método de etapa única aplicado nesse trabalho, os valores alcançados foram satisfatórios em relação a outros encontrados na literatura. Barros *et al.* (2020b) combinaram polpação com NaOH seguida de branqueamento com NaOH, ácido acético e clorito de sódio 2% na extração da celulose da casca de soja e obtiveram valores celulose, hemicelulose e lignina de 89,41, 6,16 e 1,42%, respectivamente. Ferrer, Salas e Rojas (2016) alcançaram níveis de 67,2, 10,1 e 6,0% de celulose, hemicelulose e lignina, empregando-se uma combinação de tratamento alcalino, ácido e mecânico na casca de soja.

Além do aumento da celulose e da eficiente deslignificação, que é uma vantagem no emprego de resíduos lignocelulósicos, o tratamento com APA resultou num aumento da brancura do material conforme observado na Figura 11. Isso ocorre devido a reação do ácido peracético com as estruturas aromáticas da lignina, por substituição eletrofílica e reação nucleofílica, levando a destruição de grupos cromóforos (LIANG; WANG, 2015). Além disso, Barros *et al.* (2010) explicam que a desmetoxilação do anel aromático da lignina pode levar a formação quinonas, que apresentam coloração mais escura, dependendo da conformação *orto* ou *para*, podem ser mais ou menos solúveis na água de lavagem. O que explica a coloração amarelada após o tempo de tratamento da CS, aonde mesmo com boa alvura, o material ainda ficou mais amarelado em relação ao CA.

Figura 11 – Diferença na coloração após branqueamento com ácido peracético



Fonte: o próprio autor.

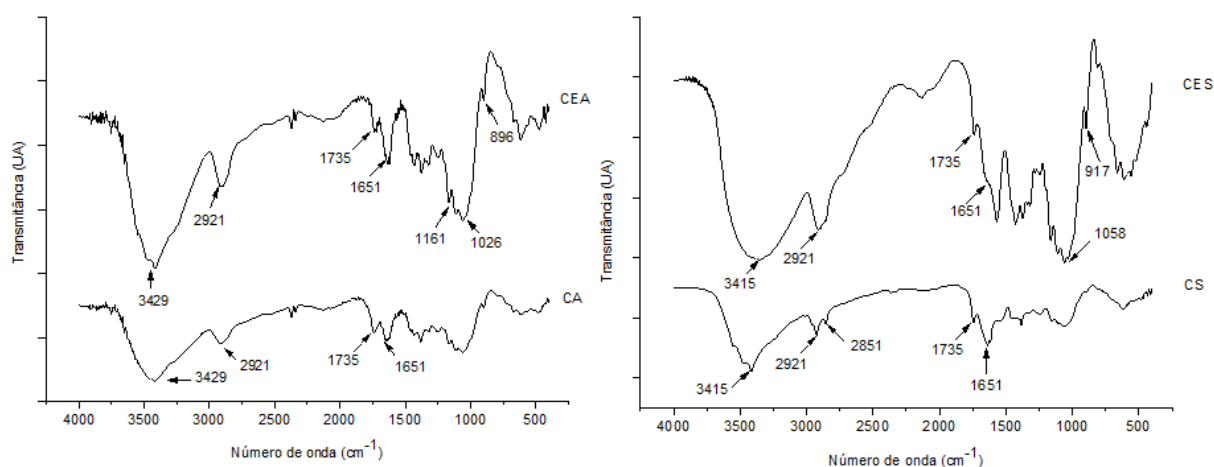
Nesse contexto, os dados apresentados evidenciam que a utilização APA é eficaz no tratamento de resíduos lignocelulósicos, resultando em maiores teores de celulose quando comparado ao material de partida. Além de ser um processo simples, de única etapa, apresenta uma abordagem ambientalmente correta para branqueamento da celulose, onde se encaixa nas práticas *Elemental Chlorine Free* (ECF) e *Totally Chlorine Free* (TCF).

5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS CASCAS *IN NATURA* E DA CELULOSE EXTRAÍDA DOS RESÍDUOS

5.2.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

Na Figura 12 estão apresentados os espectros de FTIR da CA e CS e das celuloses extraídas, CEA e CES. Observa-se em ambos os espectros o aumento da intensidade da banda entre $3200\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$, que indica a presença de grupos --OH nas fibras tratadas e não tratadas (ILYAS; SAPUAN; ISHAK, 2018). De acordo com Ventura-Cruz e Tecante (2019) a intensificação desta banda sugere um aumento no conteúdo de celulose e eliminação das frações de lignina após o tratamento da biomassa lignocelulósica, dados consistentes com os resultados apresentados na Tabela 2.

Figura 12 – Espectros FT-IR das cascas de aveia (CA) e soja (CS) e celuloses extraídas com APA (CEA e CES).



Fonte: o próprio autor.

O aumento da intensidade da banda em 2921 cm^{-1} nos espectros da CEA e CES, juntamente com redução da banda em 1735 cm^{-1} e o desaparecimento da banda em 2851 cm^{-1} para CES, estão relacionados com a remoção das hemiceluloses e lignina durante o processo de branqueamento (BARROS *et al.*, 2020b). O duplete formado pelas bandas em 2921 e 2851 cm^{-1} referente às hemiceluloses, foi observado somente no espectro da CS, e já foi relato em outros trabalhos, como por Hoi e Martincigh (2013) na caracterização das fibras extraídas da cana-de-açúcar.

A banda em 1735 cm^{-1} é atribuída ao éster acetílico e aos grupos urônicos das hemiceluloses, mas também a ligação éster do grupo carboxílico dos ácidos ferúlicos e *p*-cumárico da lignina (ILYAS; SAPUAN; ISHAK, 2018; VENTURA-CRUZ; TECANTE, 2019). Já a banda em torno de 1651 cm^{-1} corresponde ao grupo carboxila das cadeias de celulose (JIANG *et al.*, 2021), e o seu decréscimo, como observado no espectro da CES (Figura 12), pode ser devido ao rompimento das interações de hidrogênio nas cadeias celulósicas, promovido pelo tratamento com APA. Zhang *et al.* (2020) explicam que o rompimento nas interações de hidrogênio flexibiliza a estrutura da fibra, favorecendo a interação com moléculas de água. Fato que explica alguns autores atribuírem essa banda à água ligada a cadeia celulósica, conforme descrito por Ferrer, Salas e Rojas (2016).

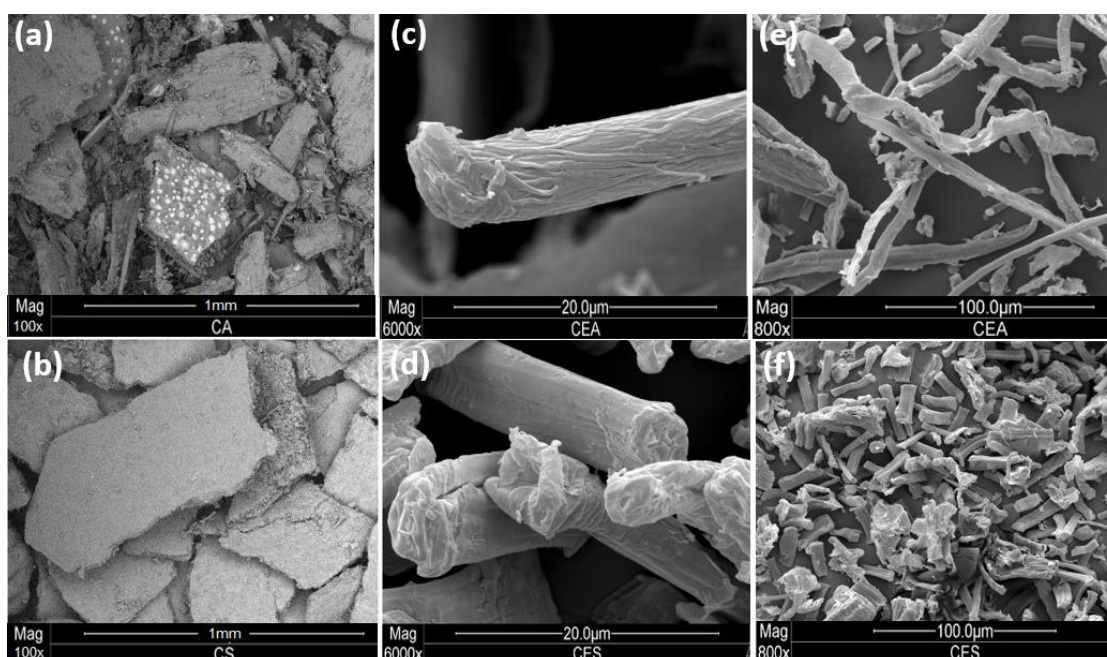
Além disso observa-se (Figura 12) algumas bandas distintas para

cada resíduo: para CEA as bandas em 1026 e 896 cm^{-1} estão relacionadas as ligações C – O e C – H da celulose (OLVEIRA *et al.*, 2017). Já no espectro da CES, as bandas em 1058 cm^{-1} representam a vibração de alongamento da ligação C – O da celulose (FERRER; SALAS; ROJAS, 2016) e a em 917 cm^{-1} pode ser atribuída às ligações β -glicosídicas nas unidades de glicose, que constituem a celulose (BARROS *et al.*, 2020b).

5.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na Figura 13a e 13b estão apresentadas as micrografias das amostras CA e CS *in natura*. Observa-se para ambos os resíduos, o aspecto típico de materiais lignocelulósicos, uma superfície mais compacta e ordenada, aonde os componentes não fibrosos, hemicelulose e lignina, formam uma matriz contínua envolvendo as fibras de celulose. Segundo Agu, Tabil e Dumonceaux (2017), a biomassa lignocelulósica apresenta essa morfologia devido a diferentes interações dos constituintes poliméricos, como ligações de hidrogênio e Van der Waals e ligações do tipo covalente para lignina.

Figura 13 – Imagens de MEV da casca de aveia (CA) e soja (CS), celulose de aveia (CEA) e soja (CES).



Fonte: o próprio autor.

As imagens do material branqueado revelam alterações estruturais causadas pelo tratamento com APA, as fibras da CEA (Figuras 13c e 13e) e da CES (Figuras 13d e 13f) tornaram-se mais individualizadas. Jiang *et al.* (2021) explicam que o peróxido de hidrogênio forma radicais superóxido, que levam a oxidação da lignina e das hemiceluloses ligadas a ela, deixando assim expostas as fibras de celulose.

Nas Figuras 13e e 13f fica evidente a diferença estrutural da celulose em função do tipo de resíduo. A CEA apresenta fibras mais longas, sendo possível observar partes que se romperam da estrutura principal. Gil-Giraldo *et al.* (2021) e Oliveira *et al.* (2017) encontraram em seus estudos estrutura semelhante para CEA, empregando diferentes métodos para deslignificação. Já a CES apresenta feixes de fibras mais curtas, em forma de bastonetes e um pouco mais compactas em relação a CEA, mas também com fibras individualizadas. Essas características morfológicas estão de acordo com os relatados por Debiagi, Faria-Tischer e Mali (2020), que produziram celulose nanofibrilada a partir da casca de soja por extrusão reativa e empregaram o mesmo método de branqueado desse trabalho. Ferrer, Salas e Rojas (2016) combinaram tratamento químico e mecânico para isolar a CES a partir da casca de soja e descrevem a celulose obtida com formato de “pequenos tijolos”.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS ACETATOS DE CELULOSE (AC)

5.3.1 Determinação do Grau de Substituição (GS) do AC

A Tabela 3 apresenta os dados de GS dos materiais acetilados pelo método homogêneo e hidrotérmico, em diferentes tempos de reação. Como existe na literatura uma certa divergência em relação a faixa de GS para materiais acetilados, adotaremos como base a escala descrita por Wsoo *et al.* (2020) onde, monoacetatos apresentam $GS < 2$, diacetatos apresentam $GS 2 - 2,6$, e triacetatos $GS > 2,7 - 3$.

Na acetilação homogênea da CEA, as amostras ACa_Cat6h e ACa_Cat24h, submetidas a 6 e 24 h de reação, apresentaram GS iguais a 2,50 e 2,31, respectivamente, caracterizando-os como diacetatos. O acetato de celulose com GS em torno de 2,50 é um produto bem estabelecido no mercado tecnológico, devido suas propriedades físico-químicas e fácil controle da acetilação em comparação com

materiais mais substituídos (SCHALLER *et al.*, 2013). A relação entre o tempo de reação e o GS para acetilação da CA se mostrou interessante, visto que foram necessárias somente 6 h de reação para obtenção de diacetatos, em comparação, Jo *et al.* (2016) relataram tempos de 24 h para alcançar GS de 2,20 e 2,10 para acetilação da celulose extraída da palha de cevada e arroz, respectivamente.

Tabela 3 – Resultados do GS para amostras acetiladas pelo método homogêneo e hidrotérmico nos diferentes tempos de reação.

Amostras	GS
ACa_Cat6h	2,50 ± 0,03 ^{bc}
ACa_Cat14h	1,92 ± 0,07 ^f
ACa_Cat18h	2,26 ± 0,03 ^{de}
ACa_Cat24h	2,31 ± 0,01 ^{cd}
ACa_HT1h	2,14 ± 0,07 ^{de}
ACa_HT1:30h	1,64 ± 0,01 ^g
ACa_HT2h	1,62 ± 0,02 ^g
ACs_Cat6h	2,09 ± 0,14 ^{ef}
ACs_Cat14h	2,86 ± 0,02 ^a
ACs_Cat18h	2,80 ± 0,04 ^a
ACs_Cat24h	2,70 ± 0,01 ^{ab}
ACs_HT1h	1,91 ± 0,01 ^f
ACs_HT1:30h	1,58 ± 0,04 ^g
ACs_HT2h	1,64 ± 0,05 ^g

Médias ± desvio padrão. Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa entre as médias (Teste de Tukey $p \leq 0,05$). ACa_Cat6h; ACa_Cat14h; ACa_Cat18h e ACa_Cat24h: amostras de celulose da casca de aveia acetiladas pelo método homogêneo em 6, 14, 18 e 24h, respectivamente. ACa_HT1h; ACa_HT1:30h e ACa_HT2h: amostras de celulose da casca de aveia acetiladas pelo método hidrotérmico em 1, 1,5 e 2h, respectivamente. ACs_Cat6h; ACs_Cat14h; ACs_Cat18h e ACs_Cat24h: amostras de celulose da casca de soja acetiladas pelo método homogêneo em 6, 14, 18 e 24h, respectivamente. ACs_HT1h; ACs_HT1:30h e ACs_HT2h: amostras de celulose da casca de soja acetiladas pelo método hidrotérmico em 1, 1,5 e 2h, respectivamente.

A amostra ACa_Cat18h não apresentou diferença significativa quando comparada com ACa_Cat24h, sendo também caracterizada como um diacetato. Já ACa_Cat14h apresentou GS igual a 1,92, sendo considerado um monoacetato. A diminuição do GS com o aumento do tempo de reação já foi

observada em outros trabalhos. Wei *et al.* (2020) estudando a síntese de um acetato com propriedades antibacterianas, relataram que com o aumento do tempo de reação de 4 para 12 h, o GS caiu de 2,17 para 1,75.

As amostras ACa_Cat18h e ACa_Cat24h obtidas pelo método homogêneo, quando comparadas com a amostra ACa_HT1h, obtida pelo processo hidrotérmico, apresentaram valores de GS bastante próximos (Tabela 3), indicando que o processo hidrotérmico pode ser uma alternativa viável e vantajosa, visto que é livre de solvente e catalisador, além de necessitar de um menor tempo de reação.

As amostras ACs_Cat14h, ACs_Cat18h e ACs_Cat24h, provenientes da acetilação homogênea da CES, não apresentaram diferença significativa entre si, com GS iguais a 2,86; 2,80 e 2,70, respectivamente, correspondendo a triacetatos (Tabela 3). Os resultados obtidos corroboram com os apresentados por Santos *et al.* (2020), que obtiveram triacetatos provenientes de celulose da cana-de-açúcar (GS = 2,64) e da bucha vegetal (GS = 2,69) em 24h de reação. Já ACs_Cat6h apresentou GS igual a 2,09, caracterizando-se como um diacetato.

Para a CES, observando-se o tempo de reação das amostras acetiladas homogêneamente, o aumento do tempo de reação até 18 h foi proporcional ao aumento do GS, produzindo derivados totalmente substituídos, em comparação aos derivados da CEA (Tabela 3). Possivelmente, o maior teor de lignina da CEA em comparação com CES resultou em decréscimo da acetilação da celulose, a lignina compete com a celulose pelos reagentes de acetilação, conseqüentemente, podendo diminuir a acetilação da celulose (CANDIDO; GODOY; GONÇALVES, 2017).

Pode-se observar, ainda, que ao aumentar-se o tempo de reação para 24 h, no caso da CES, não houve aumento do GS, e possivelmente isso se deva à degradação da celulose e hidrólise do acetato, resultando em parte do produto dissolvido em água (ARAÚJO *et al.*, 2020).

Na acetilação pelo processo hidrotérmico, as amostras ACa_HT1:30h e ACa_HT2h não apresentaram diferença significativa entre si, com GS de 1,64 e 1,62, respectivamente, caracterizando-as como monoacetatos. A amostra ACa_HT1h é considerada um diacetato, com GS igual a 2,14 (Tabela 3). O método de acetilação hidrotérmico para CES apresentou o mesmo perfil de acetilação para os derivados de CEA, a amostra ACs_HT1h apresentou diferença significativa quando comparada às ACs_HT1:30h e ACs_HT2h. Porém, os materiais com GS < 2 são considerados monoacetatos (WSOO *et al.*, 2020). Um aspecto importante a ser notado, assim como

no processo homogêneo, o aumento do tempo de reação no processo hidrotérmico também não resultou em um maior GS.

É possível encontrar na literatura trabalhos propondo rotas alternativas e menos poluentes para síntese do AC, focando na substituição dos ácidos sulfúrico e acético, assim como, o uso do iodo como catalisador na presença de anidrido acético (BISWAS *et al.*, 2006; DAS *et al.*, 2014), ácido fosfotúngstico como catalisador (FAN *et al.*, 2013), líquido iônico à temperatura ambiente (CAO *et al.*, 2007; WU *et al.*, 2004) e superácido sólido $\text{SO}_2^{4-} / \text{ZrO}_2$ (YAN *et al.*, 2006). Porém, a maioria dos autores utilizaram métodos químicos agressivos antes da acetilação, como álcali convencional e o pré-tratamento alvejante aplicado para isolar a celulose da biomassa. O método alternativo proposto nesse trabalho, apresentou menores valores de GS, se comparado aos trabalhos citados acima, mas apresentou a vantagem de ser um processo simples e econômico, além de ser associado ao tratamento com ácido peracético em única etapa para extração da celulose, onde o APA é menos poluente quando comparado aos reagentes químicos clorados comuns, gerando como produtos de decomposição menos tóxicos, tais como o ácido acético, água, oxigênio e peróxido de hidrogênio (ARAÚJO *et al.*, 2020).

Outro aspecto importante a ser considerado, é que não é possível afirmar que a acetilação homogênea tradicional é mais eficiente do que o processo hidrotérmico, baseando-se somente em dados GS, visto que materiais com diferentes substituições apresentam aplicabilidade distintas. A priori, a esterificação por acetilação com ácido sulfúrico é um processo facilitado, pois o ácido atua auxiliando na dissolução da polpa de celulose no meio reacional, favorecendo o acesso ao grupo hidroxila dos C_2 ; C_3 e C_6 levando a materiais mais substituídos (YADAV; HAKKARAINEN, 2021), no entanto, a acetilação pelo processo hidrotérmico se mostrou eficaz na obtenção de mono e diacetatos.

5.3.2 Determinação da Massa Molar Viscosimétrica (Mv)

Na Tabela 4 estão demonstrados os valores de Mv, e pode-se observar que celulose derivada da aveia (CEA) e da soja (CES) apresentaram valores de massa molar de 34.147 e 16.217 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente, e de forma geral, todas as amostras acetiladas apresentaram um aumento significativo quando comparadas às CEA e CES, exceto a amostra ACs_HT1:30h.

Tabela 4 – Valores de Mv para os acetatos de celulose obtidos da CEA e CES.

Amostras	Tipo de AC	Mv (g.mol ⁻¹)
CEA	-	34.147 ± 0,41 ^h
ACa_Cat6h	Diacetato	90.618 ± 0,92 ^b
ACa_Cat14h	Monoacetato	39.732 ± 0,60 ^g
ACa_Cat18h	Diacetato	60.205 ± 0,45 ^e
ACa_Cat24h	Diacetato	70.030 ± 0,41 ^d
ACa_HT1h	Diacetato	39.701 ± 0,72 ^g
ACa_HT1:30h	Monoacetato	38.765 ± 0,21 ^g
ACa_HT2h	Monoacetato	37.770 ± 0,62 ^g
CES	-	16.217 ± 0,37 ⁱ
ACs_Cat6h	Diacetato	53.184 ± 2,38 ^f
ACs_Cat14h	Triacetato	100.498 ± 0,28 ^a
ACs_Cat18h	Triacetato	77.896 ± 0,38 ^c
ACs_Cat24h	Triacetato	70.503 ± 1,24 ^d
ACs_HT1h	Monoacetato	18.856 ± 0,01 ⁱ
ACs_HT1:30h	Monoacetato	16.509 ± 0,12 ^{ij}
ACs_HT2h	Monoacetato	18.151 ± 0,11 ⁱ

Médias ± desvio padrão. Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa entre as médias (Teste de Tukey $p \leq 0,05$). ACa_Cat6h; ACa_Cat14h; ACa_Cat18h e ACa_Cat24h: amostras de celulose da casca de aveia acetiladas pelo método homogêneo em 6, 14, 18 e 24h, respectivamente. ACa_HT1h; ACa_HT1:30h e ACa_HT2h: amostras de celulose da casca de aveia acetiladas pelo método hidrotérmico em 1, 1,5 e 2h, respectivamente. ACs_Cat6h; ACs_Cat14h; ACs_Cat18h e ACs_Cat24h: amostras de celulose da casca de soja acetiladas pelo método homogêneo em 6, 14, 18 e 24 h, respectivamente. ACs_HT1h; ACs_HT1:30h e ACs_HT2h: amostras de celulose da casca de soja acetiladas pelo método hidrotérmico em 1, 1,5 e 2h, respectivamente.

Mensurar a Mv do material de partida para posterior acetilação é importante, pois materiais de baixa massa molar são mais suscetíveis à hidrólise (CANDIDO; GODOY; GONÇALVES, 2017). Os valores encontrados nesse trabalho para a CEA e CES foram inferiores aos encontrados na literatura. Santos *et al.* (2020) obtiveram 76.464 g.mol⁻¹ para a celulose do bagaço de cana, já Cruz *et al.* (2011) 98.000 g.mol⁻¹ para a celulose extraída do caroço de manga. Entretanto, Caux *et al.* (2010) explicam que os valores de Mv para a celulose podem variar de acordo com o tratamento utilizado na obtenção do material, além da fonte da matéria-prima.

A CES apresentou valor de Mv inferior a CEA, porém, no geral, as amostras acetiladas a partir da CES apresentaram maiores valores de Mv (Tabela 4), assim como maiores GS (Tabela 3). A maior acessibilidade à cadeia de celulose em

função da baixa viscosidade pode aumentar a eficiência da etapa de ativação no processo de acetilação, resultando em um maior acesso do anidrido acético aos grupos hidroxilas livres da celulose, melhorando a ativação e a eficiência de acetilação da celulose (CANDIDO; GODOY; GONÇALVES, 2017).

As amostras de AC obtidas por acetilação homogênea da CEA apresentaram valores de Mv entre 39.732 e 90.618 g.mol⁻¹, enquanto as amostras obtidas pelo processo hidrotérmico apresentaram valores variando entre 37.770 e 39.701 g.mol⁻¹ (Tabela 4). Exceto pela amostra ACa_Cat14h, que não apresentou diferença significativa em relação às amostras obtidas pelo processo hidrotérmico, todas as amostras obtidas a partir da CEA por acetilação homogênea apresentaram Mv mais elevadas em comparação às amostras obtidas pelo método hidrotérmico. De forma similar, as amostras obtidas por acetilação homogênea da CES apresentaram em geral maiores valores de Mv (53.184 a 100.498 g.mol⁻¹) em comparação às amostras obtidas pela acetilação hidrotérmica (16.509 a 18.856 g.mol⁻¹). O processo de acetilação da celulose pode ser afetado por muitas variáveis que precisam ser estudadas, Ribeiro *et al.* (2014) relatam que parâmetros como tempo, temperatura e concentração do catalisador podem afetar significativamente a Mv. Alves *et al.* (2019) relataram que a Mv da celulose extraída da palha de sorgo aumentou de 15.600 para 90.800 g mol⁻¹ após 11 h de acetilação.

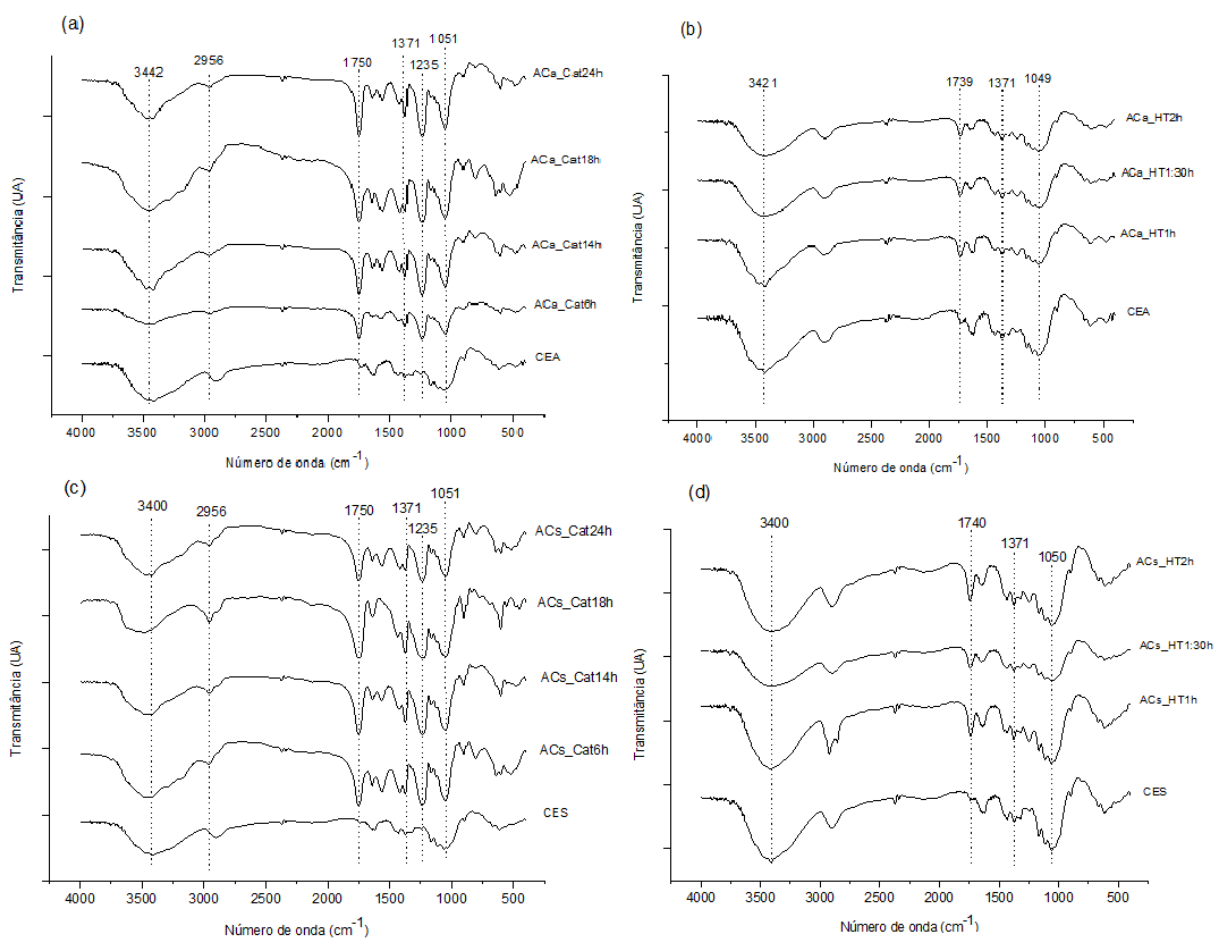
Comparando-se as amostras acetiladas pelo processo hidrotérmico a partir das CEA e CES, observou-se um aumento das massas de ACa_HT1 e ACs_HT1, 16,26 e 16,27%, respectivamente (Tabela 4).

5.3.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A reação de acetilação por ambos os métodos propostos nesse trabalho foi confirmada através de FTIR (Figura 14), onde foi possível observar a mudança do espectro da CEA e CES para o perfil típico de materiais acetilados. A principal alteração espectral, que caracteriza o AC, é o surgimento da banda intensa em torno de 1750 cm⁻¹, atribuída ao alongamento da ligação C = O do grupo éster (AL-RAWAI; AL-KHATEEB; ZAIDAN, 2021; HOMEM; AMORIM, 2020). Correlacionando com os dados de GS (Tabela 3), fica evidente que o processo de acetilação pela via homogênea (Figura 14a e 14c), independentemente do resíduo,

resultou em bandas mais intensas nesta região quando comparadas com as bandas apresentadas pelas amostras obtidas pelo método hidrotérmico (Figura 14b e 14d), indicando materiais mais substituídos.

Figura 14 – Espectros de FTIR das amostras de AC obtidos para a celulose da casca de aveia por via homogênea (14a) e processo hidrotérmico (14b), e para a celulose da casca de soja por via homogênea (14c) e processo hidrotérmico (14d).



Fonte: o próprio autor.

As bandas em 1371 cm^{-1} são condizentes ao alongamento da ligação do grupamento metila na porção $\text{O}-(\text{C}=\text{O})-\text{CH}_3$, e a banda em 1235 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento $\text{C}-\text{O}$ do grupo acetil, correspondendo à duas ligações éster importantes na molécula de AC (MARREZ; ABDELHAMID; DARWESH, 2019; WEI *et al.*, 2020). Todas as amostras esterificadas apresentaram banda em 1371 cm^{-1} , mas somente as obtidas pelo processo homogêneo (Figura 14a e 14b) apresentaram bandas em torno de 1235 cm^{-1} .

Já a banda entre $3200\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ é atribuída ao estiramento $-\text{OH}$ das

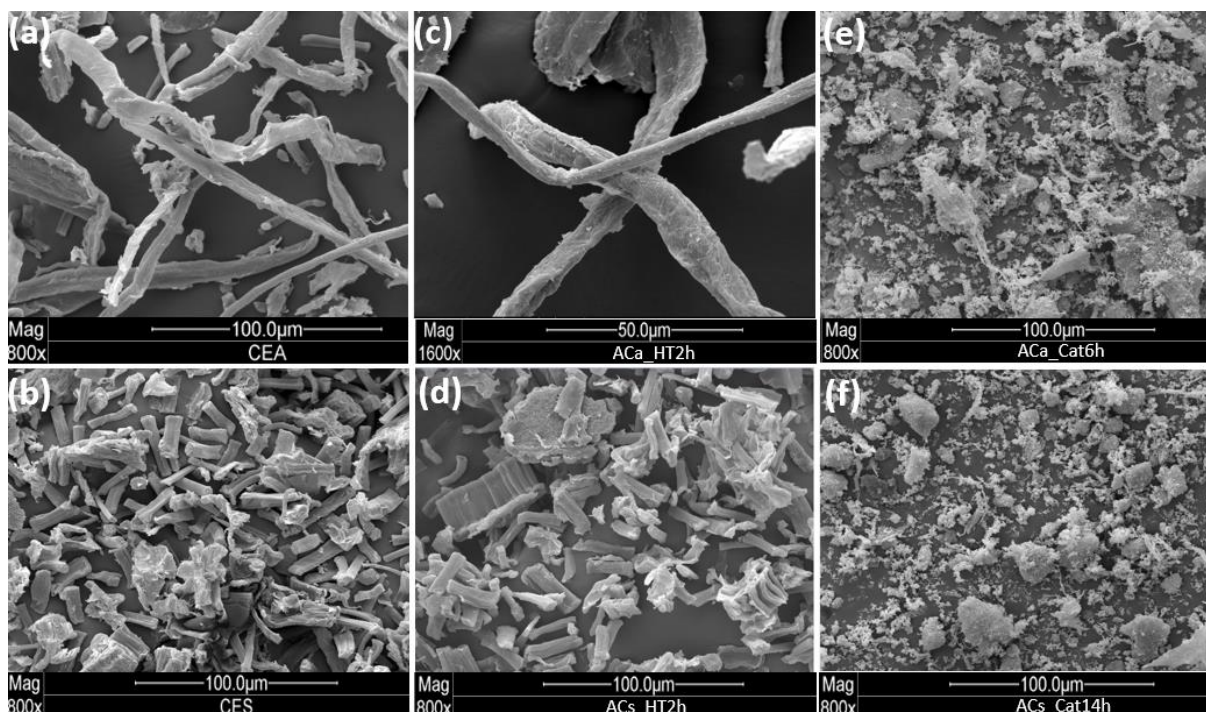
hidroxilas celulósicas, em casos de derivados de celulose, espera-se uma diminuição na intensidade desta banda, visto que o processo de modificação leva ao decréscimo de grupamentos hidroxila livres na cadeia da celulose (ARAÚJO *et al.*, 2020; SANTOS *et al.*, 2020). As amostras ACa_Cat6h e ACs_Cat14h (Figura 14a e 14c), com GS entre 2,50 e 2,86, respectivamente, apresentaram um decréscimo na intensidade desta banda. Em contrapartida, as amostradas obtidas pelo processo hidrotérmico (Figura 14b e 14d), em sua maioria, são mono acetiladas, e a razão entre grupos hidroxilas é maior que grupos acetila para esse tipo de material. Assim sendo, os espectros não apresentaram diferença significativa nesse número de onda.

A banda entre 1028–1051 cm^{-1} refere-se ao alongamento CO, típico de ligações glicosídicas C – O – C em moléculas de celulose (AL-RAWAI; AL-KHATEEB; ZAIDAN, 2021). Em todas as amostras estão ausentes o duplete em 1830–1800 cm^{-1} do estiramento C=O do anidrido acético, bem como, a banda em 1700 cm^{-1} , referente ao C=O, característico dos ácidos carboxílicos, do ácido acético, indicando assim que os AC estão livres de reagentes residuais (ARAÚJO *et al.*, 2020; CAO *et al.*, 2018b).

5.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As mudanças morfológicas causadas pelos processos de acetilação, propostos nesse trabalho, estão apresentadas na Figura 15. Para os materiais acetilados pelo processo hidrotérmico (Figura 15c e 15d) não foram observadas mudanças expressivas na morfologia das fibras, de acordo com Wei *et al.* (2020), o processo de acetilação ocorre na superfície das moléculas de celulose, o que não altera drasticamente sua morfologia.

Figura 15 – Imagens de MEV da celulose de aveia (CEA) e soja (CES), e das amostras modificadas por acetilação hidrotérmica (ACa_HT2h e ACs_HT2h) e homogênea (ACa_Cat6h e ACs_Cat14h).



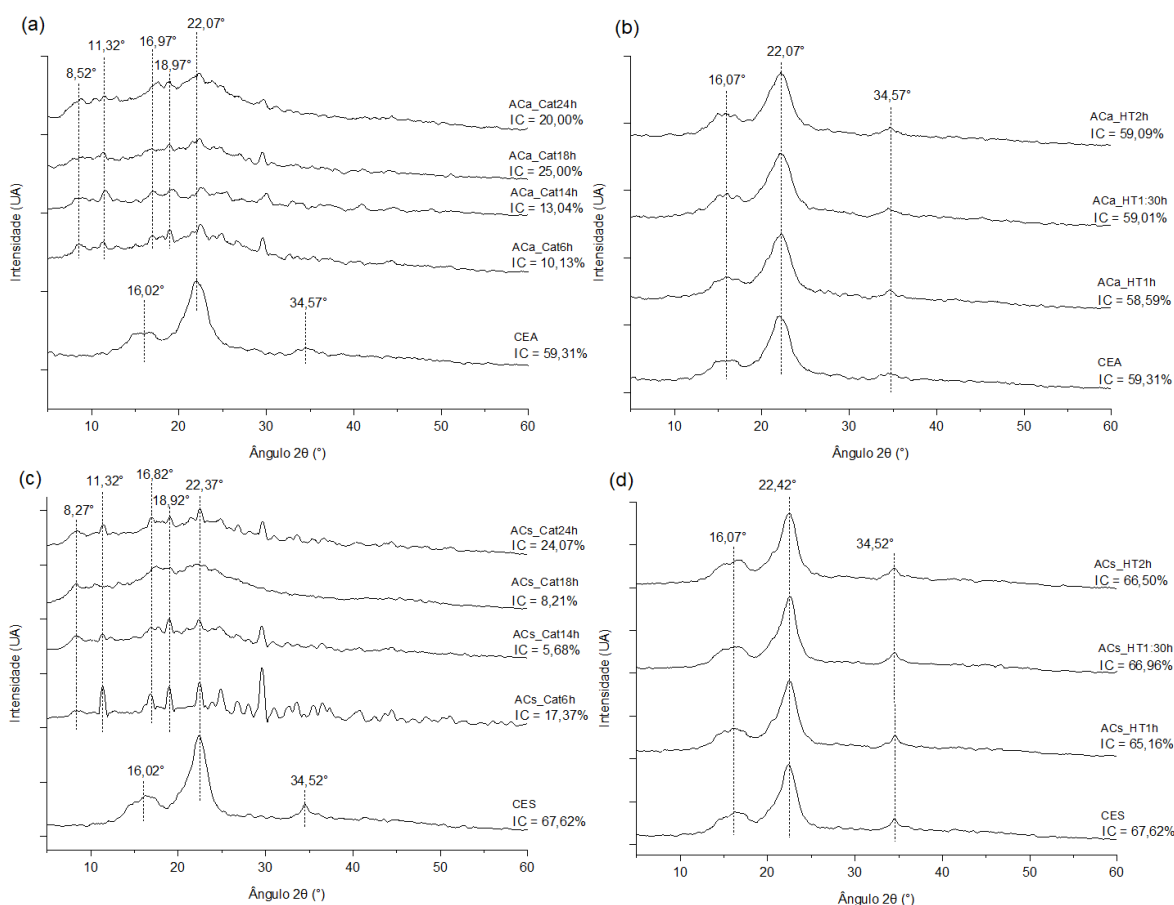
Fonte: o próprio autor.

Já os materiais acetilados por acetilação homogênea (Figura 15e e 15f) apresentaram estruturas predominantemente esféricas, organizadas em grandes aglomerados, sendo que a amostra ACs_Cat14h apresentou aglomerados mais densos, com formato esférico totalmente definido. Esse aspecto também foi relatado por Rajeswari, Christy e Pius (2020) e Freitas *et al.* (2020) na produção de filmes de AC. Almeida *et al.* (2013) também observaram estruturas semelhantes nas micrografias de filmes de AC puro, com GS a partir de 2,2. De fato, esta característica está diretamente ligada ao GS do material, porém, também pode ser explicada por meio de medidas viscosimétricas. Quando se compara os valores de viscosidade intrínseca ($[\eta]$) das amostras ACa_Cat6h (95,91 g/cm³) e ACs_Cat14h (189,73 g/cm³), que refletem o volume hidrodinâmico da cadeia, ou seja, a distância entre as moléculas. Percebe-se que a amostra ACs_Cat14h com maior η apresenta agregados mais volumosos observados por MEV. Dessa maneira, Rodrigues *et al.* (2014) explicam que o maior volume do grupo acetato ($-\text{COCH}_3$) comparativamente com o grupo hidroxila ($-\text{OH}$) pode levar ao aumento de volume ocupado pelas cadeias de celulose.

5.3.5 Difração de Raios-x (DRX)

Conforme a Figura 16, os padrões de DRX para a CEA e CES apresentaram picos típicos em $2\theta = 22, 16$ e 34° , característicos da celulose tipo I (ALVES *et al.*, 2019; DEBIAGI *et al.*, 2020; XU *et al.*, 2020). Nas amostras obtidas pelo processo homogêneo (Figura 16a e 16c), as principais alterações se relacionaram ao decréscimo da cristalinidade para a celulose obtida de ambos os resíduos. O índice de cristalinidade (IC) diminuiu em todas as amostras acetiladas por via homogênea (Figura 16a e 16c). Possivelmente, o número de interações de hidrogênio diminuiu ao longo da cadeia em função da substituição dos grupos hidroxila por grupos acetila, que ocupam maior espaço na molécula, aumentando assim a desorganização espacial (BELLO *et al.*, 2016; XU *et al.*, 2020). Em geral, para materiais acetilados, o IC é inversamente proporcional ao GS (WEI *et al.*, 2020).

Figura 16 – Difractogramas das amostras de AC obtidos da celulose da casca de aveia por via homogênea (16a) e processo hidrotérmico (16b), e da a celulose da casca de soja por via homogênea (16c) e processo hidrotérmico (16d).



Fonte: o próprio autor.

Outra característica observada nos materiais acetilados pela via homogênea foi o surgimento de picos em $2\theta = 8, 11$ e 18° (Figura 16a e 16c), que estão relacionados aos grupamentos acetila. Alves *et al.* (2019) relatam que a presença de picos em $2\theta = 8$ e 18° são característicos de materiais com $GS > 2$.

Para as amostras obtidas pelo método hidrotérmico, não foram observadas alterações nos padrões de cristalinidade das amostras, não foram observados novos picos, e o IC não foi afetado (Figura 16b e 16d). Como todas as amostras obtidas foram classificadas como monoacetiladas (Tabela 3), com exceção da ACa_HT1h, a interação entre as cadeias, dada por interações de hidrogênio ainda é grande, e possivelmente o GS obtido não afetou a estrutura cristalina das amostras (ALVES *et al.*, 2019; FREITAS *et al.*, 2017).

5.3.6 Solubilidade

A solubilidade do AC depende, dentre outras coisas, do grau de substituição (GS), um maior GS confere à molécula um carácter mais apolar e hidrofóbico (TABAGHT *et al.*, 2020). Conforme os dados apresentados na Tabela 5, observa-se que todas as amostras acetiladas homoganeamente que apresentaram os maiores valores de GS, inclusive ACa_Cat14h que foi classificada como um monoacetato ($GS < 2$), apresentaram total solubilização em DCM e DMSO, em ambos os tempos estudados. Esses resultados são condizentes com os apresentados por Boulven *et al.* (2019) e Jogunola *et al.* (2016) que testaram acetatos de celulose com diferentes GS em diversos solventes.

Tabela 5 – Resultado do teste de solubilidade em água, diclorometano (DCM) e dimetilsulfóxido (DMSO) para as amostras de celulose e AC obtidos por acetilação homogênea e pelo método hidrotérmico.

Amostras	Água (%)	DCM (%)	DMSO (%)	Água (%)	DCM (%)	DMSO (%)	GS
	6h	6h	6h	24h	24h	24h	
CEA	-	-	4	-	-	100	-
ACa_Cat6h	-	100	100	-	100	100	2,50
ACa_Cat14h	-	100	100	-	100	100	1,92
ACa_Cat18h	-	100	100	-	100	100	2,26
ACa_Cat24h	-	100	100	-	100	100	2,30
ACa_HT1h	-	51	72	-	100	100	2,14
ACa_HT1:30h	-	51	65	-	100	100	1,64
ACa_HT2h	-	52	61	-	100	100	1,62
CES	-	-	11	-	-	100	-
ACs_Cat6h	-	100	100	-	100	100	2,09
ACs_Cat14h	-	100	100	-	100	100	2,86
ACs_Cat18h	-	100	100	-	100	100	2,80
ACs_Cat24h	-	100	100	-	100	100	2,70
ACs_HT1h	-	67	81	-	100	100	1,90
ACs_HT1:30h	-	57	64	-	100	100	1,58
ACs_HT2h	-	60	77	-	100	100	1,64

Fonte: o próprio autor. ACa_Cat6h; ACa_Cat14h; ACa_Cat18h e ACa_Cat24h: amostras de celulose da casca de aveia acetiladas pelo método homogêneo em 6, 14, 18 e 24h, respectivamente. ACa_HT1h; ACa_HT1:30h e ACa_HT2h: amostras de celulose da casca de aveia acetiladas pelo método hidrotérmico em 1, 1,5 e 2h, respectivamente. ACs_Cat6h; ACs_Cat14h; ACs_Cat18h e ACs_Cat24h: amostras de celulose da casca de soja acetiladas pelo método homogêneo em 6, 14, 18 e 24 h, respectivamente. ACs_HT1h; ACs_HT1:30h e ACs_HT2h: amostras de celulose da casca de soja acetiladas pelo método hidrotérmico em 1, 1,5 e 2h, respectivamente.

As amostras de AC obtidas pelo método hidrotérmico, a maioria classificados como monoacetatos, foram pelo menos 50% solúveis em DCM com 6 h de contato. Notou-se um ligeiro aumento na solubilidade quando o solvente utilizado foi o DMSO, no mesmo período (6 h). A amostra ACa_HT1h, apesar de ser um diacetato (GS > 2), apresentou menor solubilidade quando comparada às outras amostras de diacetatos obtidas por via homogênea. Possivelmente, no processo hidrotérmico, houve uma a distribuição não homogênea dos substituintes ao longo da cadeia celulósica, o quê pode ter influenciado a solubilidade das amostras (GHAREEB; RADKE, 2013).

Além disso, destaca-se que os AC obtidos pelo processo hidrotérmico derivados da CES apresentaram maior solubilidade quando comparadas com os derivados da CEA. De maneira geral, para essas amostras, o aumento da solubilidade

foi proporcional ao aumento do tempo de contato com o solvente de 6 para 24 h (Tabela 5).

Nos testes empregando água como solvente (Tabela 5), nenhuma amostra, independentemente do GS, foi solubilizada. Para solubilização de ésteres de celulose em água é necessário controlar a relação de grupos funcionais ($-\text{OCOCH}_3$ e $-\text{OH}$) e atingir baixos valores de GS, normalmente variando de 0,60 a 1,25 (CAO *et al.*, 2016). O solvente DMSO foi o que apresentou melhor poder de solubilização das amostras em geral, até mesmo para CEA e CES, que apresentaram índices de solubilização de 4 e 11%, respectivamente, em 6 h de contato, e em 24 h estas amostras foram totalmente solúveis em DMSO. O potencial de solubilização de ésteres de celulose com $\text{GS} < 1$ no solvente DMSO também foi relato por Wei *et al.* (2020).

5.3.7 Hidrofobicidade e Capacidade de Absorção de Óleo (CAO)

A hidrofobicidade das moléculas de celulose está diretamente ligada ao grau de substituição dos grupos hidroxila por grupos acetila. Através dos dados apresentados na Tabela 6, observou-se que o aumento da hidrofobicidade foi proporcional ao aumento do GS (Tabela 3), sendo os maiores percentuais de hidrofobicidade, 96,90, 96,51 e 93,86%, foram observados para as amostras triacetiladas, ACs_Cat14h, ACs_Cat18h e ACs_Cat24h, respectivamente.

Tabela 6 – Porcentagem de hidrofobicidade e capacidade de absorção de óleo (CAO) das amostras de CEA e CES, e dos AC obtidos por acetilação homogênea e pelo processo hidrotérmico.

Amostras	Hidrofobicidade (%)	CAO (g/g)
CEA	0	1,76 ± 0,03 ^f
ACa_Cat6h	92,47 ± 1,36 ^{abc}	13,01 ± 0,09 ^{abc}
ACa_Cat14h	88,20 ± 1,41 ^{cd}	11,20 ± 0,16 ^{cd}
ACa_Cat18h	90,76 ± 1,89 ^{bcd}	11,80 ± 0,22 ^{bcd}
ACa_Cat24h	91,24 ± 0,02 ^{bcd}	12,70 ± 0,67 ^{abc}
ACa_HT1h	90,19 ± 3,37 ^{bcd}	11,63 ± 0,04 ^{cd}
ACa_HT1:30h	86,30 ± 1,27 ^{de}	10,91 ± 0,18 ^{cd}
ACa_HT2h	79,22 ± 0,31 ^f	10,16 ± 0,70 ^{de}
CES	0	1,54 ± 0,03 ^f
ACs_Cat6h	89,04 ± 0,98 ^{bcd}	11,43 ± 1,03 ^{cd}
ACs_Cat14h	96,90 ± 0,45 ^a	14,53 ± 0,09 ^a
ACs_Cat18h	96,51 ± 0,14 ^a	13,91 ± 0,32 ^{ab}
ACs_Cat24h	93,86 ± 0,91 ^{ab}	13,80 ± 0,01 ^{ab}
ACs_HT1h	87,94 ± 0,95 ^{cd}	11,00 ± 0,56 ^{cd}
ACs_HT1:30h	61,73 ± 0,37 ^g	8,49 ± 1,37 ^e
ACs_HT2h	81,50 ± 0,42 ^{df}	10,16 ± 0,70 ^{de}

Médias ± desvio padrão. Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa entre as médias (Teste de Tukey $p \leq 0,05$). ACa_Cat6h; ACa_Cat14h; ACa_Cat18h e ACa_Cat24h: amostras de celulose da casca de aveia acetiladas pelo método homogêneo em 6, 14, 18 e 24h, respectivamente. ACa_HT1h; ACa_HT1:30h e ACa_HT2h: amostras de celulose da casca de aveia acetiladas pelo método hidrotérmico em 1, 1,5 e 2h, respectivamente. ACs_Cat6h; ACs_Cat14h; ACs_Cat18h e ACs_Cat24h: amostras de celulose da casca de soja acetiladas pelo método homogêneo em 6, 14, 18 e 24 h, respectivamente. ACs_HT1h; ACs_HT1:30h e ACs_HT2h: amostras de celulose da casca de soja acetiladas pelo método hidrotérmico em 1, 1,5 e 2h, respectivamente.

Para as amostras diacetiladas os resultados variaram de 89,04 a 92,47%. Destaca-se que a amostras ACa_Cat6h (92,47%) não apresentou diferença significativa quando comparada com o triacetato ACs_Cat24h (93,86%). Já a amostra ACs_Cat6h (89,04%) quando comparada à maioria dos monoacetatos também não exibiu diferença significativa entre as médias (Tabela 6).

Em relação a CAO, as amostras não acetiladas, CEA e CES, apresentam os menores valores de CAO, 1,76 e 1,54 (g/g), respectivamente (Tabela 6). De forma geral, espera-se que os valores de CAO sejam diretamente proporcionais ao aumento do GS (Tabela 3), ou seja, quanto mais substituído o material, maior sua

hidrofobicidade e capacidade de absorção de óleo (NWADIOGBU *et al.*, 2014). Esse perfil foi confirmado, onde as amostras triacetiladas (ACs_Cat14h, ACs_Cat18h e ACs_Cat24h) apresentaram maiores valores para a CAO, sem diferenças significativas nas médias (Tabela 6). Dos materiais diacetilados, aqueles com GS mais próximos de 2,50, no caso as amostras ACa_Cat6h e ACa_Cat24h, os valores de CAO foram de 13,01 e 12,70 (g/g), respectivamente, e não apresentaram diferença significativa entre si, ou quando comparados aos materiais triacetilados. Já para os outros diacetatos, ACa_HT1h, ACa_Cat18h e ACs_Cat6h, com valores de GS próximos de 2, os valores de CAO variaram de 11,43 a 11,63 (g/g).

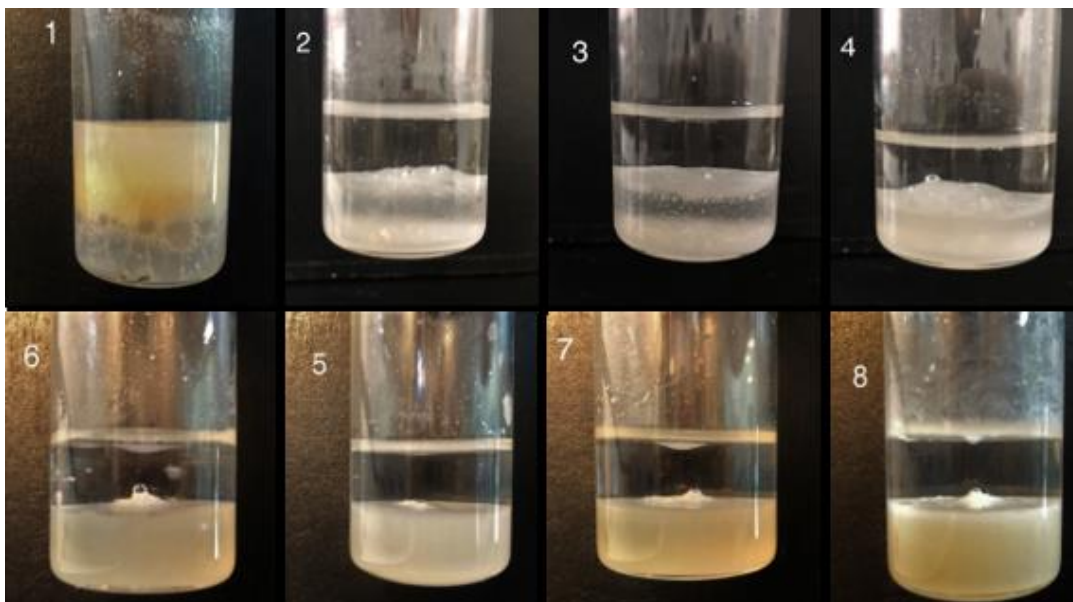
Os acetatos monoacetilados, ACa_HT1:30h, ACa_HT2h, ACa_Cat14h, ACs_HT1h, e ACs_HT2h, não apresentaram diferenças significativas entre si (Tabela 6), e as médias para CAO variaram de 10,16 a 11,20 (g/g). A amostra ACs_HT1:30h apresentou o menor valor para a CAO (8,49 g/g), assim como o menor GS (GS de 1,58 - Tabela 3), mas quando comparada com a amostra ACs_HT2h, também acetilada pelo método hidrotérmico, não houve diferença significativa entre as médias.

Os valores obtidos nesse estudo foram superiores aos encontrados por Asadpour *et al.* (2021), que avaliaram a CAO para celulose extraída da fibra do dendê e obtiveram valores de 5,80 e 5,96 g/g para óleo cru (Tapis) e petróleo bruto árabe, respectivamente.

5.3.8 Molhabilidade

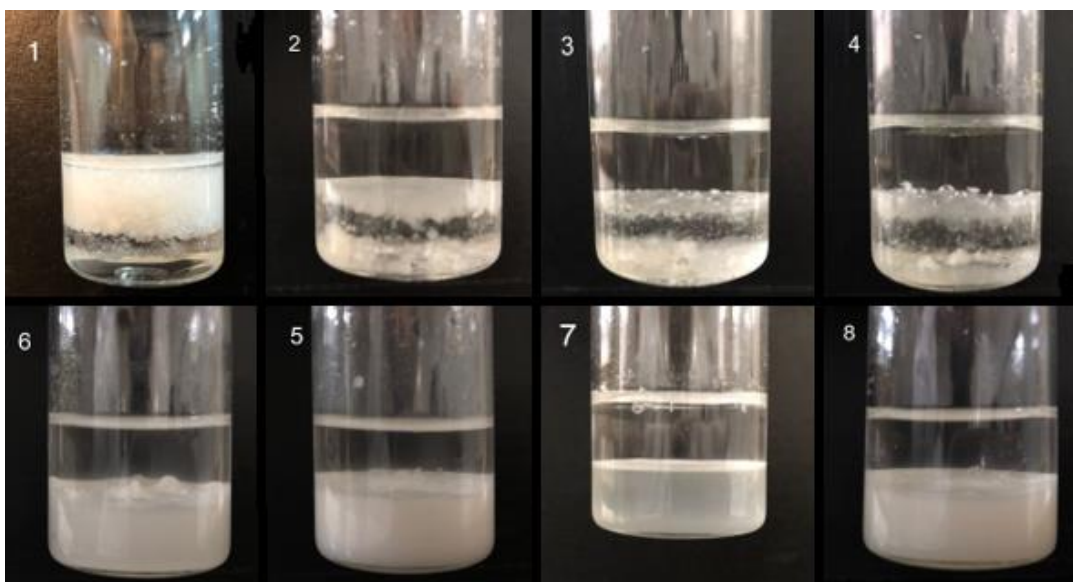
Os resultados obtidos pelo teste de molhabilidade demonstram de maneira simples a mudança da polaridade na cadeia de celulose pela adição de novos grupos funcionais. A CES (Figura 17(1)) e a CEA (Figura 18(1)) apresentaram maior afinidade pela água, que se localiza na fase superior do sistema, pois apresenta menor densidade em relação ao diclorometano. Mesmo havendo na estrutura da celulose grupos funcionais que apresentam caráter apolar, as hidroxilas presentes na superfície da molécula conferem à celulose caráter polar, favorecendo sua interação com a água no teste de molhabilidade (RBIHI *et al.*, 2020).

Figura 17 – Dispersão das amostras no sistema água/diclorometano, onde: (1) CES; (2) ACs_HT1h; (3) ACs_HT1:30h; (4) ACs_HT2h; (5) ACs_Cat6h; (6) ACs_Cat14h; (7) ACs_Cat18h e (8) ACs_Cat24h.



Fonte: o próprio autor.

Figura 18 – Dispersão das amostras no sistema água/diclorometano, onde: (1) CEA; (2) ACa_HT1h; (3) ACa_HT1:30h; (4) ACa_HT2h; (5) ACa_Cat6h; (6) ACa_Cat14h; (7) ACa_Cat18h e (8) ACa_Cat24h.



Fonte: o próprio autor.

Na amostra de CES (Figura 17(1)) notou-se a presença de bolhas na parte inferior do sistema, o que pode ser atribuído à presença de óleos na composição da casca soja. Os teores de óleos e ceras, dependendo da origem e processamento

da casca, podem variar de 1 a 5%, e somente são extraídos com tratamentos específicos, como por exemplo, aplicação com hexano (BARROS *et al.*, 2020b; ROJAS *et al.*, 2014).

As amostras acetiladas através do método homogêneo (Figuras 17 e 18 (5, 6, 7 e 8)), independentemente do GS e do resíduo usado, migraram para o diclorometano, fase mais apolar do sistema, demonstrando sua maior hidrofobicidade. Já os materiais acetilados através do processo hidrotérmico (Figuras 17 e 18 (2, 3, e 4)), que apresentaram menor GS em comparação às amostras acetiladas pela via homogênea, não permaneceram totalmente na parte inferior hidrofóbica, interagindo em partes na interface do sistema solvente. Fica evidente que inserção de grupos apolares confere novas características físico-química, caso da molhabilidade, onde além da microestrutura do material, os constituintes químicos da superfície sólida desempenham grande influência (CONCEIÇÃO *et al.*, 2019; ZAHO *et al.*, 2020).

6 CONCLUSÃO

O tratamento com ácido peracético, além de ser simples, menos poluente e livre de organoclorados, mostrou-se satisfatório na deslignificação e extração da celulose das cascas de aveia e soja. Foi possível a obtenção de um material rico em celulose, com redução significativa nos teores de hemicelulose e lignina, assim como, com considerável alvura.

Através da acetilação homogênea convencional e o processo hidrotérmico, foi possível obter acetatos de celulose a partir da celulose extraída dos resíduos da agroindústria, com diferentes graus de substituição. O aumento do tempo de reação de acetilação pelos dois processos não foi proporcional ao aumento nos GS, assim como, a origem do resíduo afetou o processo de acetilação. Através da acetilação homogênea e hidrotérmica da celulose da casca de aveia (CEA) foi possível obter-se monoacetatos e diacetatos, e para a celulose da casca de soja (CES), na acetilação homogênea foram obtidos em maioria triacetatos, e no processo hidrotérmico, todos os materiais foram caracterizados como monoacetatos.

A inserção dos grupamentos acetila, independentemente do método, aumentou a hidrofobicidade das amostras, alterando sua molhabilidade, aumentando a CAO e solubilidade em diversos solventes orgânicos. A esterificação alterou a morfologia da superfície do material, formando aglomerados, fato que pode ser relevante em aplicabilidade distintas do acetato de celulose. A cristalinidade das amostras decresceu com o aumento do GS nas amostras modificadas pelo processo homogêneo (convencional), porém, a cristalinidade das amostras obtidas pelo processo hidrotérmico não foi afetada.

Ambos os métodos empregados se mostraram eficientes em modificar a celulose extraída das CA e CS, e o processo hidrotérmico se mostrou uma alternativa viável para a produção de acetato de celulose. O processo hidrotérmico, livre de solvente e catalisador, apesar de ter resultado em materiais com menores GS mostrou-se promissor para modificação da celulose.

REFERÊNCIAS

ABDELHAMEEDA, R. M.; ABDEL-GAWADA, H.; EMAM, H. E. Macroporous Cu-MOF/cellulose acetate membrane serviceable in selective removal of dimethoate pesticide from wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 2, apr. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105121>.

ABNT – Associação Brasileira De Normas Técnicas. **NBR 7730/MB 1664, Pasta celulósica** – Determinação da viscosidade em solução de cuproetilenodiamina (CUEN) com viscosímetro do tipo capilar. Rio de Janeiro, 1998.

AGU, O. S.; TABIL, L. G.; DUMONCEAUX, T. Microwave-assisted alkali pre-treatment, densification and enzymatic saccharification of canola straw and oat hull. **Bioengineering**, v. 4, n. 2, mar. 2017. DOI: [10.3390/bioengineering4020025](https://doi.org/10.3390/bioengineering4020025).

AJAO, O.; MARINOVA, M.; SAVADOGO, O.; PARIS, J. Hemicellulose based integrated forest biorefineries: Implementation strategies. **Industrial Crops and Products**, v. 126, p. 250-260, dec. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.10.025>.

ALI, S. F. A.; WILLIAM, L. A.; FADL, E. A. Cellulose acetate, cellulose acetate propionate and cellulose acetate butyrate membranes for water desalination applications. **Cellulose**, v. 27, p. 9525-9543, sep. 2020. DOI: [https://doi-org.ez78.periodicos.capes.gov.br/10.1007/s10570-020-03434-w](https://doi.org/10.1007/s10570-020-03434-w).

AL-RAWI, A. S.; AL-KHATEEB, I. K. I.; ZAIDAN, T. A. Nanocellulose acetate membranes: Preparation and application. **Environmental Nanotechnology, Monitoring e Management**, v. 16, dec. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2021.100529>.

ALMEIDA, E. V. R.; MORGADO, D. L.; RAMOS, L. A.; FROLLINI, E. Sisal cellulose and its acetates: generation of films and reinforcement in a one-pot process. **Cellulose**, v. 20, p. 453-465, feb. 2013. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10570-012-9802-5>.

ALVES, J. A. A.; SANTOS, M. D. L.; MORAIS, C. C.; ASCHERI, J. L. R.; SIGNINI, R.; SANTOS, D. M.; BASTOS, S. M. C.; ASCHERI, D. P. R. Sorghum straw: Pulping and bleaching process optimization and synthesis of cellulose acetate. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 135, p. 877-886, aug. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.05.014>.

AMARAL, H. R.; CIPRIANO, D. F.; SANTOS, M. S.; JR. SCETTINO, M. A.; FERRETI, J. V. T.; MEIRELLES, C. S.; PEREIRA, V. S.; CUNHA, A. G.; EMMERICH, F. G.; FREITAS, J. C. C. Production of high-purity cellulose, cellulose acetate and cellulose-silica composite from babassu coconut shells. **Carbohydrate Polymers**, v. 210, p. 127-137, apr. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.01.061>.

ANDRADE, N. G.; FILHO, A. L. S.; FANTINI, A. C.; FARLEY, F.; MACEDO, R.; HECK, A. C. Entre a agroecologia e a “Eucaliptização” da paisagem rural. Cadernos

de Agroecologia – ISSN 2236-7934 – **Anais do XI Congresso Brasileiro de Agroecologia**, São Cristóvão, Sergipe, v. 15, n. 2, 2020.

ARAÚJO, D.; CASTRO, M. C. R.; FIGUEIREDO, A.; VILARINHO, M.; MACHADO, A. Green synthesis of cellulose acetate from corncob: Physicochemical properties and assessment of environmental impacts. **Journal of Cleaner Production**, v. 260, jul. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120865>.

ARENDT, E.; ZANNINI, E. Oats. **Cereal Grains for the Food and Beverage Industries**, p. 243-282, 283e, 2013.

ASADPOUR, R.; YAVARI, S.; KAMYAB, H.; ASHOKKUMAR, V.; CHELLIAPAN, S.; YUZIR, A. Study of oil sorption behaviour of esterified oil palm empty fruit bunch (OPEFB) fibre and its kinetics and isotherm studies. **Environmental Technology & Innovation**, v. 22, may. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101397>.

ASSIS, R. Q.; PAGNO, C. H.; STOLL, L.; RIOS, P. D.; RIOS, A. O.; OLIVEIRA, F. C. Active food packaging of cellulose acetate: Storage stability, protective effect on oxidation of riboflavin and release in food simulants. **Food Chemistry**, v. 349, jul. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129140>.

AZAMIN, S. N. M.; HAYAT, N. A. B. M.; NOR, M. S. M. Development and characterization of food packaging bioplastic film from cocoa pod husk cellulose incorporated with sugarcane bagasse fibre. **Journal of Bioresources and Bioproducts**, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jobab.2020.10.003>.

AZHAR, O.; JAHAN, Z.; SHER, F.; NIAZI, M. B. K.; KAKAR, S. J.; SHAHID, M. Cellulose acetate-polyvinyl alcohol blend hemodialysis membranes integrated with dialysis performance and high biocompatibility. **Materials Science and Engineering: C**, v. 126, jul. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2021.112127>.

BAPTISTA, A. C.; BRITO, M.; MARQUES, A.; FERREIRA, I. Electronic control of drug release from gauze or cellulose acetate fibres for dermal applications. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 9, n. 16, p. 3515-3511, mar. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1039/D1TB00249J>.

BARREIROS, T.; YOUNG, A.; CAVALCANTE, R.; QUEIROZ, E. Impact of biodiesel production on a soybean biorefinery. **Renewable Energy**, v. 159, p. 1066-1083, oct. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.06.064>.

BARROS, D. P.; SILVA, V.; HANNU, H.; COLODETTE, J. L. Effect of last stage bleaching with peracetic acid on brightness development and properties of eucalyptus pulp. **Bioresource**, v. 5, n. 2, p. 881-898, may. 2010. DOI: [10.15376/BIORES.5.2.881-898](https://doi.org/10.15376/BIORES.5.2.881-898).

BARROS, F. H. M. J.; CORREIRA, F. L.; MARINHO, F. A.; CLERICUZI, Z. G.; SOUZA, G. M. S. K. Utilização da casca de amendoim como adsorvente na remoção do corante azul de metileno. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 9, p. 65459-65474, 2020a.

BARROS, P. J. R.; ASCHERI, D. P. R.; SANTOS, M. L. S.; MORAIS, C. C.; ASCHERI, J. L. R.; SIGNINI, R.; SANTOS, D. M.; CAMPOS, A. J.; DEVILLA, I. A. Soybean hulls: Optimization of the pulping and bleaching processes and carboxymethyl cellulose synthesis. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 144, p. 208-2018, feb. 2020b. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.12.074>.

BELLO, A.; ISA, M. T.; ADEREMI, O.; MUKHTAR, B. Acetylation of cotton stalk for cellulose acetate production. **American Scientific Research Journal for Engineering, Technology, and Sciences (ASRJETS)**, v. 15, n. 1, p. 137-150, jan. 2016. DOI:

BILAL, M.; WANG, Z.; CUI, J.; FERREIRA, L. F. R.; BHARAGAVA, R. N.; IQBAL, H. M. N. Environmental impact of lignocellulosic wastes and their effective exploitation as smart carriers – A drive towards greener and eco-friendlier biocatalytic systems. **Science of the Total Environment**, v. 722, jun. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137903>.

BISWAS, A.; SAHA, B. C.; LAWTON, J. W.; SHOGREN, R. L.; WILLETT, J. L. Process for obtaining cellulose acetate from agricultural by-products. **Carbohydrate Polymers**, v. 64, n. 1, p. 134-137, apr. 2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.11.002>.

BOCAHUT, A.; DELANNOY, J.; VERGELATI, C.; MAZEAU, K. Conformational analysis of cellulose acetate in the dense amorphous state. **Cellulose**, v. 21, p. 3897-3912, aug. 2014. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10570-014-0399-8>.

BOULVEN, M.; QUINTARD, G.; COTTAZ, A.; JOLY, C.; CHARLOT, A.; FLEURY, E. Homogeneous acylation of Cellulose diacetate: Towards bioplastics with tuneable thermal and water transport properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 206, p. 674-684, feb. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.11.030>.

BRUICE, P. Y. Carboidratos. *In*: BRUICE, Paula Y. **Química Orgânica**. 4. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006. v. 2, p. 335-372.

BRUM, S. S.; OLIVEIRA, L. C. A.; BIANCHI, M. L.; GUERREIRO, M. C.; OLIVEIRA, L. K.; CARVALHO, K. T. G. Síntese de acetato de celulose a partir da palha de feijão utilizando *N*-bromossuccinimida (NBS) como catalisador. **Polímeros**, v. 22, n. 5, p. 447 -452, out. 2012. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0104-14282012005000061>.

CANDIDO, R. G.; GONÇALVES, A. R. Synthesis of cellulose acetate and carboxymethylcellulose from sugarcane straw. **Carbohydrate Polymers**, v. 152, p. 679-686, nov. 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.07.071>.

CANDIDO, R. G; GODOY, G. G; GONÇALVEZ, A. R. Characterization and application of cellulose acetate synthesized from sugarcane bagasse. **Carbohydrate Polymers**, v. 167, n. 7, p. 280-289, jul. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.03.057>.

CAO, J.; SUN, X.; LU, C.; ZHOU, Z.; ZHANG, X.; YUAN, G. Water-soluble cellulose

acetate from waste cotton fabrics and the aqueous processing of all-cellulose composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 149, p. 660-67, sep. 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.04.086>.

CAO, L.; YU, KM. I.; LIU, Y.; RUAN, X.; TSANG, CW. D.; HUNT, J. A.; OK, S. Y.; SONG, H.; ZHANG, S. Lignin valorization for the production of renewable chemicals: State-of-the-art review and future prospects. **Bioresource Technology**, v. 269, p. 465-475, dec. 2018a. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.08.065>.

CAO, L.; LUO, C.; TSANG, D. C. W.; CHEN, H.; ZHANG, S.; CHEN, J. A novel process for obtaining high quality cellulose acetate from green landscaping waste. **Journal of Cleaner Production**, v. 176, n. 1, p. 338-347, mar. 2018b. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.12.077>.

CAO, Y.; WU, J.; MENG, T.; ZHANG, J.; HE, J.; LI, H.; ZHANG, Y. Acetone-soluble cellulose acetates prepared by one-step homogeneous acetylation of cornhusk cellulose in an ionic liquid 1-allyl-3-methylimidazolium chloride (AmimCl). **Carbohydrate Polymers**, v. 69, n. 4, p. 665-672, jul. 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.02.001>.

CARVALHO, W.; CANILHA, L.; FERRAZ, A.; MILAGRES, F. M. A. Uma visão sobre a estrutura, composição e biodegradação da madeira. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2191-2195, set. 2009. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000800033>.

CAUX, L. S.; AMORIM, S. C.; BARONY, B. A.; FROSSARD, V. A. Limitações da viscosidade da polpa branqueada de eucalipto como determinante para sua qualidade. **O Papel**, v. 71, n. 6, p. 43-55, jun. 2010.

CAYLA, A.; RAULT, F.; GIRAUD, S.; SALAÜN, F.; FIERRO, V.; CELZARD, A. PLA with intumescent system containing lignin and ammonium polyphosphate for flame retardant textile. **Polymers**, v. 8, n. 9, sep. 2016. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym8090331>.

CERQUEIRA, D. A.; FILHO, G. R.; CARVALHO, R. A.; VALENTE, A. J. M. Caracterização de acetato de celulose obtido a partir do bagaço de cana-de-açúcar por H-RMN. **Polímeros**, v. 20, n. 2, p. 85-91, jun. 2010. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0104-14282010005000017>.

CHEN, J.; XU, J.; WANG, K.; CAO, X.; SUN, R. Cellulose acetate fibers prepared from different raw materials with rapid synthesis method. **Carbohydrate Polymers**, v. 137, p. 685-692, feb. 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.11.034>.

CHENG, H. N.; DOWD, M. K.; SELLING, G. W.; BISWAS, A.; Synthesis of cellulose acetate from cotton byproducts. **Carbohydrate Polymers**, v. 80, n. 2, p. 449-452, apr. 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.11.048>.

CHO, C.; KOBAYASHI, T. Advanced Cellulose Cosmetic Facial Masks Prepared from Myanmar Thanaka Heartwood. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2020.100413>.

CNA – Confederação da Agricultura e Pecuária do Brasil. **PIB do agronegócio**.

Disponível em:

https://www.cnabrazil.org.br/assets/arquivos/boletins/sut.pib_dez_2020.9mar2021.pdf
f. Acesso em: 04 ago. 2021.

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento da safra brasileira de grãos**. Safra 2020/2021, v. 8, n. 10, jul. 2021. ISSN: 2318-6852.

Acesso em: 04 ago. 2021.

CONCEIÇÃO, I. D.; SILVA, L. R. C.; ALVES, T. S.; SILVA, H. S.; BARBOSA, R.; SOUSA, R. R. M. Investigation of the wettability using contact angle measurements of green polyethylene flat films and expanded vermiculite clay treated by plasma.

Materials Research, v. 22, n. 1, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2018-0918>.

CRUZ, A. C.; MEIRELES, C. S.; RIBEIRO, S. D.; FILHO, G. R.; ASSUNÇÃO, R. M. N.; CERQUEIRA, D. A.; ZENI, M.; POLETTO, P. Utilização do acetato de celulose produzido a partir da celulose extraída do caroço de manga como matriz para produção de sistemas microparticulados. **Química Nova**, v. 34, n. 3, p. 385-389, jan. 2011. DOI:

DALL'AGNOL, A.; ROESSING, A. C.; LAZZAROTTO, J. J.; HIRAKURI, M. H.; OLIVEIRA, A. B. **O complexo agroindustrial da soja**. Circular Técnica 43, ISSN 1516-7860: Embrapa, 2007.

DAS, A. M.; ALI, A. A.; HAZARIKA, M. P. Synthesis and characterization of cellulose acetate from rice husk: Eco-friendly condition. **Carbohydrate Polymers**, v. 112, n. 80, p. 342-349, nov. 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.06.006>.

DAUD, W. R. W.; DJUNED, F. M. Cellulose acetate from oil palm empty fruit bunch via a one step heterogeneous acetylation. **Carbohydrate Polymers**, v. 132, p. 252-260, nov. 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.06.011>.

DEBIAGI, F.; TISCHER-FARIA, P. C. S.; MALI, S. Nanofibrillated cellulose obtained from soybean hull using simple and eco-friendly processes based on reactive extrusion. **Cellulose**, v. 27, p. 1975-1988, mar. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02893-0>.

DEBIAGI, F.; TISCHER-FARIA, P. C. S.; MALI, S. A green approach based on reactive extrusion to produce nanofibrillated cellulose from oat hull. **Waste and Biomass Valorization**, n. 12, p. 1051-1060, mar. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12649-020-01025-1>.

DONATE, M. P. Síntese Ambientalmente Correta a partir de Biomassa. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, v. 6, n. 2, p. 101-117, 2014.

EDUOK, U.; ABDELRSUOL, A.; SHOKER, A.; DOAN, H. Recent developments, current challenges and future perspectives on cellulosic hemodialysis membranes for highly efficient clearance of uremic toxins. **Materials Today Communications**, v. 27, jun. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102183>.

FAN, G.; WANG, M.; LIAO, C.; FANG, T.; LI, J.; ZHOU, R. Isolation of cellulose from rice straw and its conversion into cellulose acetate catalyzed by phosphotungstic acid. **Carbohydrate Polymers**, v. 94, n. 1, p. 71-76, apr. 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.01.073>.

FAVELA, A. V.; BELESOV, A. V.; KOZHEVNIKOV, A. Y.; FALEV, D I.; CHUKHCHIN, D. G.; NOVOZHILOV, E. V. Analysis of the functional group composition of the spruce and birch phloem lignin. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 166, p. 913-922, jan. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.10.248>.

FAROOQ, A.; PATOARY, M. K.; ZHANG, M.; MUSSANA, H.; LI, M.; NAEEM, M. A.; MUSHTAQ, M.; FAROOQ, A.; LIU, L.; Cellulose from sources to nanocellulose and an overview of synthesis and properties of nanocellulose/zinc oxide nanocomposite materials. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 514, p. 1050-1073, jul. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.03.163>.

FARINAS, C. S. **A parede celular vegetal e as enzimas envolvidas na sua degradação**. São Carlos: Embrapa Instrumentação, 2011, 13 p.

FELTRE, R. Glicídios. *In*: FELTRE, Ricardo. **Química orgânica**. 6. ed. São Paulo: Moderna, 2004. v. 3, p. 319-336.

FERRER, A.; SALAS, C.; ROJAS, O. J. Physical, thermal, chemical and rheological characterization of cellulosic microfibrils and microparticles produced from soybean hulls. **Industrial Crops and Products**, v. 84, p. 337-343, jun. 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.02.014>.

FIGUEIREDO, P.; LINTINEM, K.; HIRVONEN, J. T.; KOSTIAINEN, M. A.; SANTOS, H. A. Properties and chemical modifications of lignin: Towards lignin-based nanomaterials for biomedical applications. **Progress in Material Science**, v. 93, p. 233-269, apr. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.12.001>.

FILHO, G. R.; MONTEIRO, D. S.; MEIRELES, C. S.; ASSUNÇÃO, R. M. N.; CERQUEIRA, D. A.; BARUD, H. S.; RIBEIRO, S. J. L.; MESSADEQ, Y. Synthesis and characterization of cellulose acetate produced from recycled newspaper. **Carbohydrate Polymers**, v. 73, n. 1, p. 74-82, nov. 2008. DOI: [10.1016/j.carbpol.2007.11.010](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.11.010).

FILHO, G. R.; TOLEDO, L. C.; SILVA, L. G.; ASSUNÇÃO, R. M. N.; MEIRELES, C. S.; CERQUEIRA, D. A.; RUGGIERO, R. Membranes of cellulose triacetate produced from sugarcane bagasse cellulose as alternative matrices for doxycycline incorporation. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 113, n. 6, p. 3544-3549, sep. 2009. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.30270>.

FILHO, G. R.; SILVA, R. C.; MEIRELES, C. S.; ASSUNÇÃO, R. M. N.; OTAGURO, H. Water flux through blends from waste materials: Cellulose acetate (from sugar cane bagasse) with polystyrene (from plastic cups). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 96, n. 2, p. 516-522, apr. 2005. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.21474>.

FREITAS, P. A. V.; SILVA, R. R. A.; OLIVEIRA, T. V.; SOARES, R. R. A.; JUNIOR, N. S.; MORAES, A. R. F.; PIRES, A. C. S.; SOARES, N. F. F. Development and characterization of intelligent cellulose acetate-based films using red cabbage extract for visual detection of volatile bases. **LWT**, v. 132, oct. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.109780>.

FREITAS, R. R. M.; SENNA, A. M.; BOTARO, V. R. Influence of degree of substitution on thermal dynamic mechanical and physicochemical properties of cellulose acetate. **Industrial Crops and Products**, v. 109, p. 452-458, dec. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.08.062>.

GANGULY, K.; PATEL, D. K.; DUTTA, S. D.; SHIN, W.; LIM, K. Stimuli-responsive self-assembly of cellulose nanocrystals (CNCs): Structures, functions, and biomedical applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 155, p. 456-469, jul. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.03.171>.

GHAREEB, H.; RADKE, W. Characterization of cellulose acetates according to DS and molar mass using two-dimensional chromatography. **Carbohydrate Polymers**, v. 98, n. 2, p. 1430-1437, nov. 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.07.061>.

GIUBILINI, A.; SCIANCALEPORE, C.; MESSORI, M.; BONDIOLI, F. Valorization of oat hull fiber from agri-food industrial waste as filler for poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate). **Journal of Material Cycles and Waste Management**, 2020. DOI: <https://doi-org.ez78.periodicos.capes.gov.br/10.1007/s10163-020-01104-4>.

GIL-GIRALDO, G. A.; MONTAVAN, J.; MARIM, B. M.; KISHIMA, J. O. F.; MALI, S. Surface modification of cellulose from oat hull with citric acid using ultrasonication and reactive extrusion assisted processes. **Polysaccharides**, v. 2, n. 2, p. 218-233, apr. 2021. DOI: <https://doi.org/10.3390/polysaccharides2020015>.

GOES, R. H. T. B.; PATUSSI, R. A.; SOUZA, K. A.; OLIVEIRA, E. R.; GRESSLER, M. G. M.; LIMA, H. L.; BRABES, K. C. S.; GABRIEL, A. M. A. Composição bromatológica e degradabilidade ruminal de resíduos da pré-limpeza de soja utilizados na alimentação de ovinos. **PUBVET**, v. 5, n. 30, ed. 177, art. 1196, 2011.

GOSWAMI, M.; DAS, A. M. Synthesis and characterization of a biodegradable cellulose acetate-montmorillonite composite for effective adsorption of eosin Y. **Carbohydrate Polymers**, v. 206, n. 15, p. 863-872, feb. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.11.040>.

GROSSMAN, A.; VERMERRIS, W. Lignin-based polymers and nanomaterials. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 56, p. 112-120, apr. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2018.10.009>.

GU, S.; CHOI, J.; LEE, H.; SUH, J. D.; CHOI, J.; HA, J. Improved catalytic depolymerization of lignin waste using carbohydrate derivatives. **Environmental Pollution**, v. 268, part A, p. 115674, jan. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115674>.

GUO, Y.; WU, P. Investigation of the hydrogen-bond structure of cellulose diacetate by two-dimensional infrared correlation spectroscopy. **Carbohydrate Polymers**, v. 74, n. 3, p. 509-513, nov. 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.04.005>.

HE, X.; LU, W.; SUN, C.; KHALESİ, H.; MATA, A.; ANDALEEB, R.; FANG, Y. Cellulose and cellulose derivatives: Different colloidal states and food-related applications. **Carbohydrate Polymers**, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117334>.

HOI, L. W. S.; MARTINCIGH, B. S. Sugar cane plant fibres: Separation and characterization. **Industrial Crops and Products**, v. 47, p. 1-12, may. 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.02.017>.

HOMEM, N. C.; AMORIM, M. T. P. Synthesis of cellulose acetate using as raw material textile wastes. **Materials Today: Proceedings**, v. 31, n. 2, p. 315-317, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.494>.

IBÁ – Indústria Brasileira de Árvores. **Estatística da Indústria Brasileira de Árvores, 1º Trimestre de 2021**. Disponível em: <https://iba.org/datafiles/publicacoes/cenarios/65-cenarios.pdf>. Acesso em: 05 ago. 2021.

IDRESS, H.; ZAIDI, S. Z. J.; SABIR, A.; SHAFIQ, M.; KHAN, R. U.; HARITO, C.; HASSAN, S.; WALSH, F. C. Cellulose acetate based Complexation-NF membranes for the removal of Pb(II) from waste water. **Scientific Reports**, v. 11, n. 1806, jan. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-020-80384-0>.

ILYAS, RA.; SAPUAN, S. M.; ISHAK, M. R. Isolation and characterization of nanocrystalline cellulose from sugar palm fibres (*Arenga Pinnata*). **Carbohydrate Polymers**, v. 181, p. 1038-1051, feb. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.11.045>.

IPHARRAGUERRE, IR.; CLARK, J. H. Soyhulls as an Alternative Feed for Lactating Dairy Cows: A Review. **Journal of Dairy Science**, v. 86, n. 4, p. 1052-1073, apr. 2003. DOI: [https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302\(03\)73689-3](https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302(03)73689-3).

ISLAM, K. M.; WANG, H.; REHMAN, S.; DONG, C.; HSU, H.; LIN, K. S. C.; LEU, S. Sustainability metrics of pretreatment processes in a waste derived lignocellulosic biomass biorefinery. **Bioresource Technology**, v. 298, feb. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122558>.

JIANG, G.; BAI, X.; WU, Z.; LI, S.; ZHAO, C.; RAMACHANDRAIAH, K. Modification of ginseng insoluble dietary fiber through alkaline hydrogen peroxide treatment and its impact on structure, physicochemical and functional properties. **LWT**, v. 150, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.111956>.

JO, JS.; JUNG, J. Y.; BYUN, JH.; LIM, BK.; YANG, JK. Preparation of cellulose acetate produced from lignocellulosic biomass. **Journal of the Korean Wood Science and Technology**, v. 44, n. 2, p. 241-252, 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.5658/WOOD.2016.44.2.241>.

JOGUNOLA, O.; ETA, V.; HEDERSTROM, M.; SUNDMAN, O.; SALMI, T.; MIKKOLA, J. Ionic liquid mediated technology for synthesis of cellulose acetates using different co-solvents. **Carbohydrate Polymers**, v. 135, p. 341-348, jan. 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.08.092>.

JUNQUEIRA, M. M.; MAXIMIANO, F. A. Interações intermoleculares e o fenômeno da solubilidade: explicações de graduandos em química. **Química Nova**, v. 43, n. 1, p. 106-117, jan. 2020. DOI: <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170449>.

KHOSHNEVISAN, K.; MALEKI, H.; SAMADIAN, H.; SHAHSAVARI, S.; SARRAFZADEH, M. H.; LARIJANI, B.; DORKOOSH, F. A.; HAGHPANAH, V.; KHORRAMIZADEH, M. R. Cellulose acetate electrospun nanofibers for drug delivery systems: Applications and recent advances. **Carbohydrate Polymers**, v. 198, p. 131-141, oct. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.06.072>.

KLEIN, C. B.; CHAGAS, F. M.; WATANABE, B. D. M.; BONOMI, A.; FILHO, M. R. Low carbon biofuels and the New Brazilian National Biofuel Policy (RenovaBio): A case study for sugarcane mills and integrated sugarcane-microalgae biorefineries. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 115, nov. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109365>.

KNAUS, S.; BAUER-HEIM, B. Synthesis and properties of anionic cellulose ethers: influence of functional groups and molecular weight on flowability of concrete. **Carbohydrate Polymers**, v. 53, n. 1, p. 383-394, sep. 2003. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(03\)00106-1](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(03)00106-1).

LAYCOCK, B.; NIKOLIĆ, M.; COLWELL, J. M.; GAUTHIER, E.; HALLEY, P.; BOTTLE, S.; GEORGE, G. Lifetime prediction of biodegradable polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 71, p. 144-189, aug. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2017.02.004>.

LI, J.; ZHANG, L.; PENG, F.; BIAN, J.; YUAN, T.; XU, F.; SUN, R. Microwave-assisted solvent-free acetylation of cellulose with acetic anhydride in the presence of iodine as a catalyst. **Molecules**, v. 14, n. 9, p. 3551-3566, sept. 2009. DOI: [10.3390/molecules14093551](https://doi.org/10.3390/molecules14093551).

LIANG, T.; WANG, L.; An environmentally safe and nondestructive process for bleaching birch veneer with peracetic acid. **Journal of Cleaner Production**, v. 92, p. 37-43, apr. 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.12.087>.

LIAO, J.J.; LATIF, A. H. N.; TRACHE, D.; BROSSE, N.; HUSSIN, H. M. Current advancement on the isolation, characterization and application of lignin. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 162, p. 985-1024, nov. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.06.168>.

LIMAYEM, A.; RICKE, C. S. Lignocellulosic biomass for bioethanol production: Current perspectives, potential issues and future prospects. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 38, n. 4, p. 449-467, aug. 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2012.03.002>.

LIU, X.; XIAO, W.; MA, X.; HUANG, L.; NI, Y.; CHEN, L.; OUYANG, X.; LI, J. Conductive Regenerated Cellulose Film and Its Electronic Devices – A Review. **Carbohydrate Polymers**, v. 250, p. 116969, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116969>.

LIZUNDIA, E.; COSTA, C. M.; ALVEZ, R.; LANCEROS-MÉNDEZ S. Cellulose and its derivatives for lithium ion battery separators: A review on the processing methods and properties. **Carbohydrate Polymers Technologies and Applications** v. 1, p. 100001, dec. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carpta.2020.100001>.

LOTFY, V.F.; BASTA, A. H. Optimizing the chitosan-cellulose based drug delivery system for controlling the ciprofloxacin release versus organic/inorganic crosslinker, characterization and kinetic study. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 165, part A, p. 1496-11506, dec. 2020. DOI: [10.1016/j.ijbiomac.2020.10.047](https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.10.047).

LU, H.; GUI, Y.; ZHENG, L.; LIU, X. Morphological, crystalline, thermal and physicochemical properties of cellulose nanocrystals obtained from sweet potato residue. **Food Research International**, v. 50, n. 1, p. 121-128, jan. 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2012.10.013>.

MA, C.; KIM, T.; LIU, K.; MA, C.; CHOI, S.; SI, C. Multifunctional lignin-based composite materials for emerging applications. **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology**, v. 9, jul. 2021. DOI: <https://doi.org/10.3389/fbioe.2021.708976>.

MARENGO, V. A.; VERCELHEZE, A. E. S.; MALI, S. Compósitos biodegradáveis de amido de mandioca e resíduos da agroindústria. **Química Nova**, v. 36, n. 5, p. 680-685, mar. 2013. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0033-085X2013000500001>.

MARREZ, D. A.; ABDELHAMID, A. E.; DARWESH, O. M. Eco-friendly cellulose acetate green synthesized silver nano-composite as antibacterial packaging system for food safety. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 20, jun. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2019.100302>.

MENESES, D. B.; OCA-VÁSQUEZ, G. M.; VEJA-BAUDRIT, J. R.; ROJAS-ÁLVAREZ, M.; CORRALES-CASTILLO, J.; MURILLO-ARAYA, L. C. Pretreatment methods of lignocellulosic wastes into value-added products: recent advances and possibilities. **Biomass Conversion and Biorefinery**, apr. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00722-0>.

MERCURE, F. J.; POLLITT, H.; VIÑUALES, JE. EDWARDS, NR.; HOLDEN, PB.; CHEWPRECHA, P.; SOGNAES I.; LAM, A.; KNOBLOCH. F. Macroeconomic impact of stranded fossil fuel assets. **Nature Climate Change**, v. 8, p. 588-593, jun. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41558-018-0182-1>.

MOODLEY, P.; SEWSYNER-SUKAI, Y.; KANA, G. EB. Progress in the development of alkali and metal salt catalysed lignocellulosic pretreatment regimes: Potential for bioethanol production. **Bioresource Technology**, v. 310, aug. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123372>.

MOHANTY, A. K.; MIRSA, M.; DRZAL, L. T. Sustainable bio-composites from renewable resources: opportunities and challenges in the green materials world. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 10, n. 1-2, p. 19-26, apr. 2002. DOI: 1566-2543/02/0400-0019/0.

MOGHADASSI, AR.; RAJABI, Z.; HOSSEINI, S. M.; MOHAMMADI, M. Fabrication and modification of cellulose acetate based mixed matrix membrane: Gas separation and physical properties. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 3, p. 1050-1060, may. 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.06.042>.

MORAIS, L. A. S.; NASCIMENTO, A. E.; MELO, C. D. Análise da madeira de Pinus oocarpa parte I – estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. **Revista Árvore**, v. 29, n. 3, p. 461-470, jun. 2005. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-67622005000300014>.

MOREIRA, A. A.; MALI, S.; YAMASHITA, F.; BILCK, A. P.; PAULA, M. T.; MERCI, A.; OLIVEIRA, A. L. M. Biodegradable plastic designed to improve the soil quality and microbiological activity. **Polymer Degradation and Stability**, v. 158, p. 52-63, dec. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.10.023>.

MORGADO, D. L.; MARTINS, V. C. A.; PLEPIS, A. M. G.; FROLLINI, E. Agregação de cadeias de acetatos de celulose em LiCl/DMAc: Avaliação via viscosimetria. **Polímeros**, v. 21, n. 2, p. 143-145, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0104-14282011005000019>.

MUQEET, M.; MAHAR, R. B.; GADHI, T. A.; HALIMA, N. B. Insight into cellulose-based-nanomaterials - A pursuit of environmental remedies. **International Journal of Biological Macromolecules** v. 163, p. 1480-1486, nov. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.08.050>.

NAGARAJAN, S.; SKILLEN, N. C.; IRVINE, J. T.; LAWTON, L. A.; ROBERTSON, P. K.J. Cellulose II as bioethanol feedstock and its advantages over native cellulose. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 77, p. 182-192, sep. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.118>.

NAMAZI, H; DADKHAH, A. Convenient method for preparation of hydrophobically modified starch nanocrystals with using fatty acids. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, p. 731-737, feb. 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.09.033>.

NEMR, A. E.; RAGAB, S.; SIKAILY, A. E.; KHALED, A. Synthesis of cellulose triacetate from cotton cellulose by using NIS as a catalyst under mild reaction conditions. **Carbohydrate Polymers**, v. 130, p. 41-8, oct. 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.04.065>.

NEVES, R. M.; ORNAGHI, H. L. J.; ZATTERA, A. J.; AMICO, S. C. Recent Studies on Modified Cellulose/Nanocellulose Epoxy Composites: A Systematic Review. **Carbohydrate Polymers**, v. 255, mar. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117366>.

NWADIOGBU, J. O.; OKOYE, P. A. C.; AJIWE, V. I.; NNAJI, N. J. N. Hydrophobic

treatment of corn cob by acetylation: Kinetics and thermodynamics studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 3, p. 1699-1704, sep. 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.06.003>.

OLIVEIRA, J. P.; BRUNI, G. P.; LIMA, K. O.; HALAL, S. L. M.; ROSA, G. S.; DIAS, A. R. G.; ZAVAREZE, E. R. Cellulose fibers extracted from rice and oat husks and their application in hydrogel. **Food Chemistry**, v. 221, p. 153-160, apr. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.10.048>.

OLIVEIRA, L. K.; GUERREIRO, M. C.; BIANCHI, M. L.; OLIVEIRA, L. C. A.; BRUM, S. S.; CARVALHO, K. T.G. Síntese de Acetato de Celulose a partir da Palha de Feijão Utilizando N-bromossuccinimida (NBS) como Catalisador. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 22, n. 5, p.447-452, 2012.

OPREA, M.; VOICU, S. I. Recent advances in composites based on cellulose derivatives for biomedical applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 247, nov. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116683>.

PARIT, M.; JIANG, Z. Towards lignin derived thermoplastic polymers. **International Journal of Biological Macromolecules** v. 165, part B, p. 3180-3197, dec. 2020. DOI: [10.1016/j.ijbiomac.2020.09.173](https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.09.173).

PASCHOAL, G. B.; MULLER, C. M. O.; CARVALHO, G. M.; TISCHER, C. A.; MALI, S. Isolation and characterization of nanofibrillated cellulose from oat hulls. **Química Nova**, v. 38, n. 4, p. 478-482, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20150029>

PHUONG, V. T.; LAZZERI, A. "Green" biocomposites based on cellulose diacetate and regenerated cellulose microfibrils: Effect of plasticizer content on morphology and mechanical properties. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 43, n. 12, p. 2256-2268, dec. 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2012.08.008>.

PIETAK, A.; KORTE, S.; TAN, E.; DOWNARD, A.; STAIGER, M. P. Atomic force microscopy characterization of the surface wettability of natural fibres. **Applied Surface Science**, v. 253, n. 7, p. 3627-3635, jan. 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.07.082>.

PRETTO, C.; GIORDANO, R. L. C.; TARDIOLI, P. W.; COSTA, C. B. B. Possibilities for Producing Energy, Fuels, and Chemicals from Soybean: A Biorefinery Concept. **Waste and Biomass Valorization**, v. 9, p. 1703-1730, oct. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12649-017-9956-3>.

PROTÁSSIO, P. T.; BUFALINO, L.; TONOLI, D. H. G.; JUNIOR, G. M.; TRUGILHO, F. P.; MENDES, M. L. Brazilian lignocellulosic wastes for bioenergy production: characterization and comparison with fossil fuels. **Bioresources**, v. 8, n. 1, p. 1166-1185, nov. 2013. DOI: [10.15376/biores.8.1.1166-1185](https://doi.org/10.15376/biores.8.1.1166-1185).

QUINTANA, R.; PERSENAIRE, O.; LEMMOUCHI, Y.; BONNAUD, L.; DUBOIS, P. Compatibilization of co-plasticized cellulose acetate/water soluble polymers blends by reactive extrusion. **Polymer Degradation and Stability**, v. 126, p. 31-38, apr.

2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.12.023>.

RAJESWARI, A.; CHRISTY, E. J. S.; SWATHI, E.; PIUS, A. Fabrication of improved cellulose acetate-based biodegradable films for food packaging applications. **Environmental Chemistry and Ecotoxicology**, v. 2, p. 107-114, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.encco.2020.07.003>.

RAO, L. W.; GOLI, J. K.; GENTELA, J.; KOTI, S. Bioconversion of lignocellulosic biomass to xylitol: An overview. **Bioresource Technology**, v. 213, p. 229-310, aug. 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.04.092>.

RBIHI, S.; ABOULOURAD, A.; LAALLAM, L.; JOUAITI, A. Contact angle measurements of cellulose based thin film composites: wettability, surface free energy and surface hardness. **Surfaces and Interfaces**, v. 21, dec. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100708>.

REN, J.; SUN, R.; PENG, F. Carboxymethylation of hemicelluloses isolated from sugarcane bagasse. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, n. 4, p. 786-793, apr. 2008. DOI: [10.1016/j.polymdegradstab.2008.01.011](https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.01.011).

RESEARCH, Markets. **Cellulose Acetate – Global Market Outlook (20017-2026)**, 2018. Disponível em: https://www.researchandmarkets.com/research/g7b66s/global_cellulose. Acesso em: 04 ago. 2021.

RIBEIRO, E. A. M. R.; FILHO, G.; VIEIRA, J. G.; SOUSA, R. M. F.; ASSUNÇÃO, R.; MEIRELES, C. S.; DUARTE, J.; ZENI, M. Characterization of asymmetric membranes of cellulose acetate from recycling of residue corn stover for use in ultrafiltration. **Química Nova**, v. 37m n. 3, p. 385-391, jun. 2014. DOI: [10.5935/0100-4042.20140070](https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140070).

RODRIGUES, B. V. M.; HEIKKILA, E.; FROLLINI, E.; FARDIM, P. Multi-technique surface characterization of bio-based films from sisal cellulose and its esters: a FE-SEM, μ -XPS and ToF-SIMS approach. **Cellulose**, v. 21, p. 1283-1303, feb. 2014. DOI: <https://doi-org.ez78.periodicos.capes.gov.br/10.1007/s10570-014-0216-4>.

ROJAS, M. J.; SIQUEIRA, P. F.; MIRANDA, L. C.; TARDIOLI, P. W.; GIORDANO, R. L. C. Sequential proteolysis and cellulolytic hydrolysis of soybean hulls for oligopeptides and ethanol production. **Industrial Crops and Products**, v. 61, p. 202-210, nov. 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.07.002>.

SADASIVUNI, K. K.; SAHA, P.; ADHIKARI, J.; DESHMUKH, K.; AHAMED, M. B.; CABIBIHAN, J. Recent advances in mechanical properties of biopolymer composites: a review. **Polymer Composites**, v. 41, n. 1, p. 32-59, jul. 2019. DOI: [10.1002/pc.25356](https://doi.org/10.1002/pc.25356).

SALAMA, A. Cellulose/silk fibroin assisted calcium phosphate growth: Novel biocomposite for dye adsorption. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 165, part B, p. 1970-1977, dec. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.10.074>.

SANTOS, A. E. A.; SANTOS, F. V.; FREITAS, K. M.; PIMENTA, L. P. S.; ANDRADE, L. O.; MARINHO, T. A.; AVELAR, G. F.; SILVA, A. B.; FERREIRA, R. V. Cellulose acetate nanofibers loaded with crude annatto extract: Preparation, characterization, and *in vivo* evaluation for potential wound healing applications. **Materials Science and Engineering: C**, v. 118, jan. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.111322>.

SANTOS, F. A.; QUEIRÓZ J. H.; COLODETTE J. L.; FERNANDES S. A.; GUIMARÃES, V. M.; REZENDE S.T. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 1004-1010, jul. 2012. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000500025>.

SANTOS, M. S.; AMARAL, H. R.; CIPRIANO, D. F.; FERRETI, J. V. T.; MEIRELES, C. S.; FREITAS, J. C. C.; SANTOS, R. B. Aproveitamento de precursores lignocelulósicos para produção de acetato de celulose. **Química Nova**, v. 43, n. 3, p. 279-285, mar. 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170500>.

SCHALLER, J.; MEISTER, F.; SCHULZE, T.; KRIEG, M. Novel abording fibers based on cellulose acetate. *In*: SCHWEITZER, E. **Lenzinger Berichte: Scientific Reports on Wood, Pulp and Regenerated Cellulose**. Áustria: Lenzing AG, 2013. p. 77-83.

SCHOLES, C. A.; STEVENS, G. W.; KENTISH, S. E. Membrane gas separation applications in natural gas processing. **Fuel**, v. 96, p. 15-28, jun. 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.12.074>.

SHAH, A.; KUDDUSHI, M.; MONDAL, K.; JAIN, M.; MALEK, N. Magnetically driven release of dopamine from magnetic-non-magnetic cellulose beads. **Journal of Molecular Liquids** v, 320, part A, dec. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114290>.

SHEN, G.; ANDRIOLETTI, B.; QUENEAU, Y. Furfural and 5-(hydroxymethyl)furfural: Two pivotal intermediates for bio-based chemistry. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 26, dec. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2020.100384>.

SHIPOVSKAYA, A. B.; ROGACHEVA, S. M.; MALINKINA, O. N. Method of obtaining cellulose diacetate with a pregiven chiral structure for highly efficient materials. **Cellulose**, v. 27, p. 9285-9298, sep. 2020. DOI: <https://doi-org.ez78.periodicos.capes.gov.br/10.1007/s10570-020-03439-5>.

SKIBA, EA.; MIRONOVA, GF.; KUKHLENKO, AA.; ORLOV, SE. Enhancing the Yield of Bioethanol from the Lignocellulose of Oat Hulls by Optimizing the Composition of the Nutrient Medium. **Catalysis in Industry**, v. 10, p. 257-262, oct. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1134/S207005041803008X>.

SILVA, F. M.; PEDROZA, M. M.; OLIVEIRA, L. R. A.; COLEN, A. G. N.; AMARAL, P. H. B. Rotas tecnológicas empregadas no aproveitamento de resíduos da indústria da soja. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v. 8, n. 1, p. 326-363, 2019.

SILVA, R.; HARAGUCHI, K. S.; MUNIZ, C. E.; RUBIRA, F. A. Aplicações de fibras

lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 661-671, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000300010>.

SILVA, V. L. **Aproveitamento sustentável do bagaço de cana de açúcar para obtenção de acetato de celulose**. 2014. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.

SIMÕES, B. M.; CAGNIN, C.; YAMASHITA, F.; OLIVATO, J. B.; GARCIA, P. S.; OLIVEIRA, S. M.; GROSSMANN, M. V. E. Citric acid as crosslinking agent in starch/xanthan gum hydrogels produced by extrusion and thermopressing. **LWT**, v. 125, may. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.108950>.

SOLOMON, DE.; CIUTĂ, IZDÉtermination de la viscosité intrinsèque de solutions de polymères par une simple détermination de la viscosité. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 6, n. 24, p. 683-686, dec. 1962. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.1962.070062414>.

TABAGHT, F. E.; IDRISSE, A.; AQIL, M.; BENAHEMAD, A.; BARKANY, S.; BELLAOUCHI, R.; ASEHRAOU, A. Synthesis and characterization of (thio)carbamates based on cellulose and cellulose acetate: biodegradation and solubility studies. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 54, p. 207-223, 2020. DOI: 10.35812/CelluloseChemTechnol.2020.54.23.

TAMANINI, C.; CANETTIERI, E. V.; FELIPE, M. G. A.; HAULY, M. C. O.; BERNARDI, F. P. Avaliação química da casca de aveia para aproveitamento em processos biotecnológicos. **ICTR – Congresso Brasileiro De Ciência E Tecnologia Em Resíduos E Desenvolvimento Sustentável**, 2004a.

TAMANINI, C.; OLIVEIRA, A. S.; FELIPE, M. G. A.; CANETTIERI, E. V.; CÂNDIDO, E. J.; HAULY, M. C. O. Avaliação da casca de aveia para a produção biotecnológica de xilitol. **Acta Scientiarum Technology**, v. 26, n. 2, p. 117-125, 2004b. DOI: 10.4025/actascitechnol.v26i2.1509.

TAPPI TEST METHOD T222 om-88. Acid-insoluble lignin in wood and pulp. In **Tappi test methods**, 1999. Atlanta: Tappi Press. Disponível em: <https://www.tappi.org/content/SARG/T222.pdf>. Acesso em: 05 mai. 2020.

TASHIKOVHI, A.; MISHA, S. B.; MISHA, A. K. Nanocellulose-based composites for the removal of contaminants from wastewater. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 152, p. 616-632, jun. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.02.221>.

TEIXEIRA, S. C.; SILVA, R. R. S.; OLIVEIRA, T. V.; STRINGHETA, P. C.; PINTO, M. M. R.; SOARES, N. F. F. Glycerol and triethyl citrate plasticizer effects on molecular, thermal, mechanical, and barrier properties of cellulose acetate films. **Food Bioscience**, v. 42, aug. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2021.101202>.

TERRETT, M. O.; DUPREE, P. Covalent interactions between lignin and hemicelluloses in plant secondary cell walls. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 56, p. 97-104, apr. 2019. DOI: 10.1016/j.copbio.2018.10.010.

TIAN, D.; HAN, Y.; LU, C.; ZHANG, X.; YUAN, G. Acidic ionic liquid as “quasi-homogeneous” catalyst for controllable synthesis of cellulose acetate. **Carbohydrate Polymers**, v. 113, p. 83-90, nov. 2014. DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.07.005.

TOPEL, S. D.; BALCIOGLU, S.; ATES, B.; ASILTURK, M.; TOPEL, O.; ERICSON, M. B. Cellulose acetate encapsulated upconversion nanoparticles – A novel theranostic platform. **Materials Today Communications**, v. 26, mar. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101829>.

TRUSS, W. R. Natural fibers for biocomposites. **Mrs Bulletin**, v. 36, n. 9, p. 711-715, sep. 2011. DOI: <https://doi.org/10.1557/mrs.2011.207>.

TRUSS, W.R.; WOOD, B.; RASCH, R. Quantitative surface analysis of hemp fibers using XPS, conventional and low voltage in-lens SEM. **Journal of Applied Polymers Science**, v.53, n. 12, p. 2385-2393, oct. 2015. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.43023>.

VAN SOEST, P. J. Symposium on factors influencing the voluntary intake of herbage by ruminants: Voluntary intake in relation to chemical composition and digestibility. **Journal of Animal Science**, v. 24, n. 3, p. 834–843, aug. 1965. DOI: <https://doi.org/10.2527/jas1965.243834x>.

VENTURA–CRUZ, S.; TECANTE, A. Extraction and characterization of cellulose nanofibers from Rose stems (*Rosa* spp.). **Carbohydrate Polymers**, v. 220, p. 53-59, sep. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.05.053>.

XIA, Z.; LI, J.; ZHANG, J.; ZHANG, X.; ZHENG, X.; ZHANG, J. Processing and valorization of cellulose, lignin and lignocellulose using ionic liquids. **Journal of Bioresources and Bioproducts** v. 5, n. 2, p. 79-95, may. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jobab.2020.04.001>.

XING, L.; GU, J.; ZHANG, W.; TU, D.; HU, C. Cellulose I and II nanocrystals produced by sulfuric acid hydrolysis of Tetra pak cellulose I. **Carbohydrate Polymers**, v. 192, p. 184-192, jul. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.03.042>.

XU, J.; WU, Z.; WU, Q.; KUANG, Y. Acetylated cellulose nanocrystals with high-crystallinity obtained by one-step reaction from the traditional acetylation of cellulose. **Carbohydrate Polymers**, v. 229, feb. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115553>.

WANG, B.; WANG, S.; LAM, S. S.; SONNE, C.; YUAN, T.; SONG, G.; SUN, R. A review on production of lignin-based flocculants: Sustainable feedstock and low carbon footprint applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 134, dec. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110384>.

WANG, J.; ZHENG, Y.; WANG, A. Investigation of acetylated kapok fibers on the sorption of oil in water. **Journal of Environmental Sciences**, v. 25, n. 1, p. 246-253, feb. 2013. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(12\)60031-X](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(12)60031-X).

WEI, L; SONG, J.; CHENG, B.; YANG, Z. Synthesis, characterization and

antibacterial properties of novel cellulose acetate sorbate. **Carbohydrate Polymers**, v. 243, n. 1, sept. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116416>.

WSOO, A. M. *et al.* A review on the properties of electrospun cellulose acetate and its application in drug delivery systems: A new perspective. **Carbohydrate Research**, v. 491, may. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carres.2020.107978>.

WU, J.; ZHANG, J.; ZHANG, H.; HE, J.; REN, Q.; GUO, M. Homogeneous acetylation of cellulose in a new ionic liquid. **Biomacromolecules**, v. 5, n. 2, p. 226-268, feb. 2014. DOI: <https://doi.org/10.1021/bm034398d>.

YADAV, N.; HAKKARAINEN, M. Degradable or not? Cellulose acetate as a model for complicated interplay between structure, environment and degradation. **Chemosphere**, v. 265, feb. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128731>.

YAN, L.; LI, W.; QI, Z.; LIU, S. Solvent-free synthesis of cellulose acetate by solid superacid catalysis. **Journal of Polymer Research**, v. 13, p. 375-378, feb. 2006. DOI: [10.1007/s10965-006-9054-x](https://doi.org/10.1007/s10965-006-9054-x).

YANG, H.; YI, N.; ZHAO, S.; QASEEM, M. F.; ZHENG, B.; LI, H.; FENG, J.; WU, A. Characterization of hemicelluloses in sugarcane (*Saccharum spp. hybrids*) culm during xylogenesis. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 165, part A, p. 1119-1128, dec. 2020. DOI: [10.1016/j.ijbiomac.2020.09.242](https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.09.242).

YOO, J.; ALAVI, S.; VADLANI, P.; AMANOR-BOADU, V. Thermo-mechanical extrusion pretreatment for conversion of soybean hulls to fermentable sugars. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 16, p. 7583-75900, aug. 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.04.092>.

YU, Y.; LOU, X.; WU, H. Some recent advances in hydrolysis of biomass in hot-compressed water and its comparisons with other hydrolysis methods. **Energy & Fuels**, v. 22, n. 1, p. 46-60, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1021/ef700292p>.

ZAMAN, A. *et al.* Preparation, Properties and applications of natural cellulosic aerogels: a review. **Energy and Built Environment**, v. 1, n. 1, p. 60-76, jan. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enbenv.2019.09.002>.

ZHAO, X.; WAHDI, F.; CUI, J.; WANG, Y.; ZHONG, C. Cellulose-based special wetting materials for oil/water separation: A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 185, p. 890-906, aug. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.06.167>.

ZHANG, Y.; QI, J.; ZENG, W.; HUANG, Y.; YANG, X. Properties of dietary fiber from citrus obtained through alkaline hydrogen peroxide treatment and homogenization treatment. **Food Chemistry**, v. 311, may. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125873>.

ANEXOS

A patente de invenção a seguir foi escrita com base nos dados apresentados nesta dissertação.

ANEXO A
Depósito de Patente de Invenção



29/11/2021 870210110297
11:55



29409161942732898

Pedido nacional de Invenção, Modelo de Utilidade, Certificado de
Adição de Invenção e entrada na fase nacional do PCT

Número do Processo: BR 10 2021 024015 6

Dados do Depositante (71)

Depositante 1 de 1

Nome ou Razão Social: UNIVERSIDADE ESTADUAL DE LONDRINA

Tipo de Pessoa: Pessoa Jurídica

CPF/CNPJ: 78640489000153

Nacionalidade: Brasileira

Qualificação Jurídica: Instituição de Ensino e Pesquisa

Endereço: RODOVIA CELSO GARCIA CD, KM 380 S/N CAMPUS
UNIVERSITARIO

Cidade: Londrina

Estado: PR

CEP: 86055-900

País: Brasil

Telefone: (043) 3371 5812

Fax: (043) 3371 5812

**PETICIONAMENTO
ELETRÔNICO**

Esta solicitação foi enviada pelo sistema Peticionamento Eletrônico em 29/11/2021 às
11:55, Petição 870210110297

Dados do Pedido

Natureza Patente: 10 - Patente de Invenção (PI)

Título da Invenção ou Modelo de Utilidade (54): PROCESSO HIDROTÉRMICO PARA PRODUÇÃO DE ACETATO DE CELULOSE

Resumo: A presente invenção se refere ao processo de síntese de acetato de celulose a partir da celulose extraída de resíduos da agroindústria e da celulose comercial através de um processo hidrotérmico sem o uso de catalisador químico (ácido sulfúrico) e solvente (ácido acético), podendo ser considerado um processo ecologicamente correto, simples e com tempos de reação curtos. São obtidos mono e diacetatos de celulose, com maior solubilidade em solventes apolares e maior capacidade de retenção de óleo em comparação à celulose não-modificada.

**PETICIONAMENTO
ELETRÔNICO**

Esta solicitação foi enviada pelo sistema Petição Eletrônica em 29/11/2021 às 11:55, Petição 870210110297

Dados do Inventor (72)

Inventor 1 de 2**Nome:** SUZANA MALI DE OLIVEIRA**CPF:** 57998523115**Nacionalidade:** Brasileira**Qualificação Física:** Professor do ensino superior**Endereço:** Rua João Huss, 199, ap. 602**Cidade:** Londrina**Estado:** PR**CEP:** 86050-490**País:** BRASIL**Telefone:** (43) 337 15812**Fax:****Email:** aintecsec@uel.br**Inventor 2 de 2****Nome:** MAYARA THAMELA PESSOA PAIVA**CPF:** 06800037974**Nacionalidade:** Brasileira**Qualificação Física:** Estudante de Pós Graduação**Endereço:** Rua Piquiri, nº 195, Vila Balarotti**Cidade:** Londrina**Estado:** PR**CEP:** 86025-340**País:** BRASIL**Telefone:** (43) 337 15812**Fax:****Email:** aintecsec@uel.br