



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

ALINE MERCI

**PRODUÇÃO DE CELULOSE MICROCRISTALINA DA  
CASCA DE SOJA VIA EXTRUSÃO REATIVA**

---

Londrina  
2015

ALINE MERCI

**PRODUÇÃO DE CELULOSE MICROCRISTALINA DA  
CASCA DE SOJA VIA EXTRUSÃO REATIVA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia da Universidade Estadual de Londrina como requisito final à obtenção do título de Mestre.

Orientadora: Profa. Dra. Suzana Mali de Oliveira

Co-Orientador: Prof. Dr. César Augusto Tischer

Londrina  
2015

**Catálogo elaborado pela Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central da  
Universidade Estadual de Londrina**

**Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)**

M555p	Merci, Aline. Produção de celulose microcristalina da casca de soja via extrusão reativa / Aline Merci. – Londrina, 2015. 147 f. : il.  Orientador: Suzana Mali de Oliveira. Coorientador: César Augusto Tischer. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) – Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia, 2015. Inclui bibliografia.  1. Alimentos – Embalagens – Teses. 2. Casca de soja – Processo de extrusão – Teses. 3. Indústria de celulose – Teses. 4. Filmes biodegradáveis – Teses. 5. Biopolímeros – Teses. I. Oliveira, Suzana Mali de. II. Tischer, César Augusto. III. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia. IV. Título.  CDU 664.004.3
-------	--

ALINE MERCI

**PRODUÇÃO DE CELULOSE MICROCRISTALINA DA CASCA DE  
SOJA VIA EXTRUSÃO REATIVA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia da Universidade Estadual de Londrina como requisito final à obtenção do título de Mestre.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Orientadora: Prof Dra Suzana Mali de Oliveira  
Universidade Estadual de Londrina – UEL

---

Prof Dra Maria Victória Eiras Grossmann  
Universidade Estadual de Londrina – UEL

---

Prof Dra Paula C.S. Faria Tischer  
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Londrina, 18 de março de 2015

*À minha família e a todos aqueles que  
contribuíram para esta conquista.*

## AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida, coragem e força perante todas às dificuldades que a mim foram apresentadas durante todo o meu trajeto existencial. E também ao Mestre Jesus e a todos os bons espíritos que estiveram em meu auxílio neste trajeto.

À minha família pelo apoio, amor, dedicação; em especial aos meus pais Juraci e Eliza, e meu namorado Gustavo.

À minha orientadora Professora Dra. Suzana Mali de Oliveira, por todo conhecimento, dedicação e carinho que me conduziu durante todo este período de convivência, sem deixar de mencionar a imensa paciência para me guiar durante todo o trabalho, tanto na parte experimental como na discussão dos resultados, onde não tenho palavras para expressar a minha eterna gratidão.

Ao meu co-orientador Professor Dr. César Augusto Tischer pela amizade e compartilhamento de conhecimentos.

Ao estagiário Renan Guilherme Marim pela dedicação e comprometimento com o trabalho, e também pela amizade e apoio.

À todos os professores do departamento de Bioquímica e Biotecnologia desta Universidade por todo o precioso conhecimento transmitido durante estes anos de convivência, e também pelo acolhimento fraterno que todos possuem.

À todos os funcionários do Departamento de Bioquímica e Biotecnologia desta Universidade, Sandra Aparecida Defende, Sérgio Nascimento Evangelista e Elda Jonas Aguiar, em especial ao técnico Nelson Janeiro Rodriguez, por todo empenho e dedicação para com todos os alunos. E também ao técnico do Departamento de Ciência e tecnologia de Alimentos Nelson Heitor Fuzinato pela paciência e auxílio.

A central multiusuária de laboratórios de pesquisa desta universidade.

A CAPES e ao CNPq pelo financiamento das bolsas de estudo e apoio a pesquisa.

A todos os amigos conquistados neste período por toda a conversa, carinho, dedicação, companheirismo e apoio; sentirei saudades e guardarei o que

aprendi com cada um, seria muito difícil listar todos e para não cometer a injustiça de esquecer algum prefiro deixar o agradecimento geral a todos vocês.

*"É muito melhor lançar-se em busca de conquistas grandiosas, mesmo expondo-se ao fracasso, do que alinhar-se com os pobres de espírito, que nem gozam muito nem sofrem muito, porque vivem numa penumbra cinzenta, onde não conhecem nem vitória, nem derrota." (Theodore Roosevelt).*

*"Alguns homens vêem as coisas como são, e dizem „Por quê? “ Eu sonho com as coisas que nunca foram e digo „Por que não? “” (Geroge Bernard Shaw).*

MERCI, Aline. **Produção de Celulose Microcristalina da Casca de Soja via Extrusão Reativa**. 2015. 147 f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) - Universidade Estadual de Londrina, 2015.

## RESUMO

A extrusão reativa pode ser empregada para modificação físico-química de materiais lignocelulósicos, tais como a casca de soja (CS), resíduo da produção do óleo de soja. A extrusão reativa envolve o emprego de calor, pressão e atrito mecânico, na presença de reagentes químicos, com vantagem de não gerar efluentes. Sendo assim, os objetivos deste trabalho foram produzir celulose microcristalina (CMC) da casca de soja via extrusão reativa, propondo um processo simples e com reduzida geração de efluentes, assim como, caracterizar a CMC obtida quanto à sua composição em celulose, hemicelulose e lignina, morfologia, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), difração de raios-X (DRX), análise termogravimétrica (TGA), ressonância magnética nuclear (RMN) e capacidade de sorção de água. A CS foi submetida ao processo de extrusão reativa em extrusora monorosca, empregando-se 4 diferentes tratamentos, de acordo com os reagentes usados, todas as vezes sob umidade de 32%. A CS foi submetida à extrusão sem nenhum reagente (CSE), as amostras CSE-NaOH (9% m/m) e CSE-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2% m/m) foram preparadas em uma única etapa de extrusão, na presença de NaOH e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, respectivamente, e a CMC foi obtida após extrusão da CS na presença de NaOH, seguida da extrusão com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, em duas etapas. Na amostra CSE foi possível observar uma pequena desestruturação morfológica da CS. As amostras CSE-NaOH e CSE-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, que empregaram apenas um reagente, apresentaram uma maior desestruturação morfológica quando comparadas a CSE, e uma diminuição nas quantidades de hemicelulose e lignina verificadas através das análises de FT-IR e RMN. Quando se aplicou o processo de extrusão reativa em duas etapas, com NaOH e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, em sequência, foi obtido êxito para produção da CMC, que apresentou características morfológicas similares às descritas na literatura, na forma de fibras curtas e cilíndricas de celulose. Observou-se um aumento do teor de celulose de 31,19% na CS para 83,78% na CMC, assim como o índice de cristalinidade, que foi de 33% na CS e de 70% na CMC, demonstrando que uma grande quantidade de material amorfo presente na CS foi retirado. Observou-se, ainda, um aumento na estabilidade térmica na CMC, decréscimo da densidade e higroscopicidade quando comparada à CS. A extrusão reativa se mostrou um método alternativo tão eficaz quanto os métodos convencionais para produção de CMC, com a vantagem de ser menos poluente, pois não gerou grandes quantidades de efluentes como nos métodos tradicionalmente usados. A CS e a CMC foram empregadas em diferentes concentrações (0, 2,5 e 5,0% m/m) para a produção de filmes à base de amido de mandioca e glicerol (25-30% m/m) via extrusão. Todas as formulações apresentaram boa processabilidade, ausência de bolhas e rachaduras, com maior destaque para os filmes com incorporação de CMC. A amostra com adição de 2,5% de CS resultou em filmes com menor higroscopicidade e a incorporação de 2,5 % de CMC melhorou a flexibilidade e alongação dos filmes, e a adição de 5% de fibras (CS e CMC) levou à produção de filmes mais quebradiços e menos flexíveis.

**Palavras-chave:** Resíduos agroindustriais, fibras naturais, celulose e biopolímeros.

MERCI, Aline. **Production of Microcrystalline Cellulose from Soy Hulls by Reactive Extrusion**. 2015. 147 p. Dissertation (Master's Degree Biotechnology) - State University of Londrina, 2015.

## ABSTRACT

The reactive extrusion can be employed for physicochemical modification of lignocellulosic materials, such as soybean hulls (SH), residue from soybean oil production. The reactive extrusion involves high-temperature, pressure and shear, in the presence of chemical reagents, with the advantage of absence of effluents. Thus, the objectives of this work were to produce microcrystalline cellulose (MCC) from soybean hulls by reactive extrusion, proposing a simple process with reduced effluent generation, as well as, to characterize the obtained MCC according its composition in cellulose, hemicellulose and lignin, morphology, Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA), nuclear magnetic resonance (NMR) and water sorption capacity. The SH was submitted to reactive extrusion in a single screw extruder employing 4 different treatments, according to the reagents used, under humidity of 32%. The SH was extruded without any reagent (ESH), the samples ESH-NaOH and ESH-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> were prepared in a single step extrusion, in presence of NaOH (9% w/w) and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2% w/w), MCC sample was obtained after extrusion of SH with NaOH and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in two extrusion steps. In ESH sample was observed a small morphological disruption of SH. The ESH-NaOH and ESH-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> samples, which employed a single step extrusion, showed a higher morphological disruption when compared to ESH, and a decrease in amounts of hemicellulose and lignin observed by NMR and FT-IR. When the reactive extrusion process were carried out in two stages, with NaOH and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in a sequence, the production of MCC was effective, and MCC showed morphological characteristics similar to those described in literature, likes hort and cylindrical cellulose fibers. Could be observed an increase of the cellulose content in SH from 31.19% to 83.78% in MCC, and the crystallinity index increased from 33% in SH to 70% in MCC, demonstrating that a large amount of amorphous material present in SH was removed. Also, could be observed an increase in thermal stability of MCC, A decrease in density and hygroscopicity in MCC compared to SH. This study showed that is possible to produce MCC by reactive extrusion, with the advantages to be a less polluting method, generating lower quantities of effluents when compared to the traditionally employed method. CS and MCC were used at different concentrations (0, 2.5, and 5.0% w/w) for the production of cassava starch-based films and glycerol (25 - 30% w / w), using extrusion. All formulations showed good processability, no bubbles and cracks, especially samples added with MCC. The addition of 2.5% CS resulted in films with lower hygroscopicity and the incorporation of 2.5% MCC improved flexibility and elongation of the films, and the addition of 5% fiber (MCC and CS) resulted in more brittle and less flexible films.

**Keywords:** Agricultural residues, natural fibers, cellulose and biopolymers.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> –	Processamento para obtenção do óleo de soja bruto e do farelo desengordurado .....	18
<b>Figura 2</b> –	Representação esquemática das associações químicas que ocorrem na parede celular vegetal.....	20
<b>Figura 3</b> –	Transformação da celulose nativa em vários alomorfos. ....	22
<b>Figura 4</b> –	Representação esquemática do processo de hidrólise ácida sobre as regiões amorfas da celulose, resultando na celulose microcristalina .....	24
<b>Figura 5</b> –	Esquema simplificado de uma extrusora monorosca.....	26
<b>Figura 6</b> –	Imagens dos efluentes gerados das lavagens das fibras após as extrusões reativas ácidas e alcalinas.....	35
<b>Figura 7</b> –	Imagem obtidas da CS e das amostras extrusadas* .....	47
<b>Figura 8</b> –	Micrografias eletrônicas de varredura (MEV) da CS e das amostras modificadas por extrusão reativa: (a) CS; (b) CSE; (c) CSE-NaOH; (d) CSE-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (e) CMC .....	54
<b>Figura 9</b> –	Difratogramas da CS e das amostras modificadas por extrusão reativa .....	56
<b>Figura 10</b> –	Espectros de FT-IR da CS e das amostras modificadas por extrusão reativa.....	59
<b>Figura 11</b> –	Curvas de TGA e DTGA da amostra CS.....	63
<b>Figura 12</b> –	Curvas de TGA e DTGA da amostra CSE .....	64
<b>Figura 13</b> –	Curvas de TGA e DTGA da amostra CSE-NaOH .....	65
<b>Figura 14</b> –	Curvas de TGA e DTGA da amostra CSE-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	66
<b>Figura 15</b> –	Curvas de TGA e DTGA da amostra CMC .....	67
<b>Figura 16</b> –	Espectros de RMN <sup>13</sup> C /CP-MAS da CS e das amostras modificadas por extrusão reativa .....	69
<b>Figura 17</b> –	Isotermas de sorção de umidade da CS e das amostras modificadas por extrusão reativa .....	72
<b>Figura 18</b> –	Cinética de sorção de umidade da CS e das amostras modificadas por extrusão reativa sob umidade relativa de 33%. .....	74
<b>Figura 19</b> –	Cinética de sorção de umidade da CS e das amostras modificadas por extrusão reativa sob umidade relativa de 58%. .....	75

<b>Figura 20</b> – Cinética de sorção de umidade da CS e das amostras modificadas por extrusão reativa sob umidade relativa de 90% .....	76
<b>Figura 21</b> – Aparência dos <i>pellets</i> e dos balões dos filmes produzidos via extrusão pelo método do balão .....	79
<b>Figura 22</b> – Micrografias eletrônicas de varredura (MEV) das superfícies dos filmes produzidos .....	80
<b>Figura 23</b> – Difratomogramas das amostras dos filmes .....	82
<b>Figura 24</b> – Espectros de FT-IR para as amostras dos filmes .....	83
<b>Figura 25</b> – Curvas de TGA e DTGA da amostra de filme FC .....	87
<b>Figura 26</b> – Curvas de TGA e DTGA da amostra de filme F CMC 2,5%.....	87
<b>Figura 27</b> – Curvas de TGA e DTGA da amostra de filme F CMC 5%.....	88
<b>Figura 28</b> – Curvas de TGA e DTGA da amostra de filme F CS 2,5%.....	88
<b>Figura 29</b> – Curvas de TGA e DTGA da amostra de filme F CS 5%.....	89
<b>Figura 30</b> – Isotermas de sorção de umidade das amostras dos filmes produzidos.....	90
<b>Figura 31</b> – Cinética de sorção de umidade das amostras de filmes sob umidade relativa de 33%.....	92
<b>Figura 32</b> – Cinética de sorção de umidade das amostras de filmes sob umidade relativa de 58%.....	93
<b>Figura 33</b> – Cinética de sorção de umidade das amostras de filmes sob umidade relativa de 90%.....	94

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Amostras submetidas à extrusão reativa para produção de celulose microcristalina .....	34
<b>Tabela 2</b> – Umidades relativas de equilíbrio (URE) das soluções saturadas de sais empregadas para determinação de isotermas e das cinéticas de sorção de água .....	41
<b>Tabela 3</b> – Formulações empregadas para a produção dos filmes.....	44
<b>Tabela 4</b> – Composição centesimal da casca de soja <i>in natura</i> .....	48
<b>Tabela 5</b> – Teores de celulose, hemicelulose e lignina insolúvel das amostras CS e CMC .....	50
<b>Tabela 6</b> – Resultados encontrados para análise de cor da CS e das amostras extrusadas .....	51
<b>Tabela 7</b> – Densidade aparente da CS e das amostras extrusadas .....	52
<b>Tabela 8</b> – Índices de cristalinidade (IC) e principais picos da CS e das amostras modificadas por extrusão reativa.....	57
<b>Tabela 9</b> – Parâmetros da análise termogravimétrica (TGA) da CS e das amostras modificadas por extrusão reativa.....	62
<b>Tabela 10</b> – Parâmetros de ajuste do modelo de GAB e os coeficientes de correlação da CS e das amostras modificadas por extrusão reativa .....	73
<b>Tabela 11</b> – Resultados encontrados para índice de absorção de água (IAA) da CS e das amostras modificadas por extrusão reativa .....	77
<b>Tabela 12</b> – Bandas características para amido e glicerol no FT-IR.....	84
<b>Tabela 13</b> – Parâmetros da análise termogravimétrica (TGA) para as amostras de filmes FC, F CMC 2,5%, F CMC 5%, F CS 2,5% e F CS 5%.....	86
<b>Tabela 14</b> – Parâmetros de ajuste do modelo de GAB e os coeficientes de correlação para as amostras de filmes produzidos .....	91
<b>Tabela 15</b> – Permeabilidade ao vapor de água (PVA) sob gradiente de 0-75% de umidade relativa (UR) .....	95
<b>Tabela 16</b> – Solubilidade em água dos filmes.....	96
<b>Tabela 17</b> – Propriedades mecânicas no sentido longitudinal e transversal das amostras de filmes produzidos em umidade relativa (UR) de 58%.....	99

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	<b>17</b>
2.1	Soja.....	17
2.2	Casca de soja.....	19
2.3	Celulosemicrocristalina .....	23
2.3.1	Uso da extrusão reativa para modificação de resíduos lignocelulósicos.....	25
2.3.2	Aplicações da celulose microcristalina .....	28
2.3.3	Uso da celulose microcristalina como reforço em embalagens biodegradá- veis.....	30
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>32</b>
3.1	Objetivo geral.....	32
3.2	Objetivos específicos.....	32
<b>4</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>33</b>
4.1	<b>MATERIAL</b> .....	<b>33</b>
4.2	<b>MÉTODOS</b> .....	<b>33</b>
4.2.1	Produção de celulose microcristalina da casca de soja via extrusão reativa .....	33
4.2.2	Caracterização da casca de soja in natura e após modificação por extrusão reativa.....	35
4.2.2.1	Composição Centesimal.....	35
4.2.2.2	Teor de Celulose .....	36
4.2.2.3	Teor de Lignina Insolúvel de Klason .....	37
4.2.2.4	Análise de Cor .....	38
4.2.2.5	Densidade Aparente.....	38
4.2.2.6	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	39
4.2.2.7	Difração de Raios-X .....	39
4.2.2.8	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) .....	40

4.2.2.9	Análise termogravimétrica (TGA) .....	40
4.2.2.10	Ressonância Magnética Nuclear (RMN) .....	40
4.2.2.11	Isotermas de Sorção de Água .....	40
4.2.2.12	Cinética de Sorção de Água .....	42
4.2.2.13	Índice de Absorção de Água (IAA).....	42
4.2.2.14	Análise estatística .....	43
4.2.3	Produção de filmes biodegradáveis de amido de mandioca e celulose microcristalina extraída da casca de soja por extrusão reativa .....	43
4.2.3.1	Caracterização dos Filmes Produzidos.....	44
4.2.3.2	Espessura .....	44
4.2.3.3	Permeabilidade ao vapor de água (PVA).....	45
4.2.3.4	Solubilidade em água .....	46
4.2.3.5	Propriedades mecânicas de tração .....	46
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	47
5.1	Modificação das Fibras via extrusão reativa.....	47
5.1.1	Caracterização da casca de soja <i>in natura</i> e após modificação por extrusão reativa .....	48
5.1.1.1	Composição Centesimal .....	48
5.1.1.2	Análise de Cor .....	51
5.1.1.3	Densidade Aparente.....	52
5.1.1.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	53
5.1.1.5	Difração de Raios- X(DRX) .....	55
5.1.1.6	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) .....	58
5.1.1.7	Análise termogravimétrica (TGA) .....	61
5.1.1.8	Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	67
5.1.1.9	Isotermas de Sorção de Água .....	71
5.1.1.10	Cinéticas de Sorção de Água .....	73
5.1.1.11	Índice de Absorção de Água (IAA).....	76
5.2	Produção dos filmes de amido de mandioca e glicerol, adicionados de CS ou CMC .....	78

5.2.1	Caracterização dos filmes de amido de mandioca e glicerol, adicionados de CS ou CMC .....	79
5.2.1.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	79
5.2.1.2	Difração de Raios-X (DRX) .....	80
5.2.1.3	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) .....	82
5.2.1.4	Análise Termogravimétrica (TGA) .....	85
5.2.1.5	Isotermas de Sorção de Água .....	89
5.2.1.6	Cinética de Sorção de Água .....	92
5.2.1.7	Permeabilidade ao vapor de água (PVA) .....	95
5.2.1.8	Solubilidade dos filmes em água .....	96
5.2.1.9	Propriedades mecânicas dos filmes produzidos .....	97
6	CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	100
6.1	CONCLUSÕES .....	100
6.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	102
	REFERÊNCIAS .....	103
	ANEXOS .....	117

## 1 INTRODUÇÃO

A produção brasileira de soja safra 2013/2014 atingiu a marca de 86.273,2 mil toneladas, representando um incremento de 5,9% em relação à safra 2012/13. O consumo interno deste grão foi estimado em 40,08 milhões de toneladas, com produção de aproximadamente 28 milhões de toneladas de farelo protéico e 7 milhões de litros de óleo (CONAB, 2014). A soja também se constitui em alternativa para a fabricação do biodiesel, combustível capaz de reduzir em 78% a emissão dos gases causadores do efeito estufa na atmosfera (MAPA, 2014). Para a safra 2014/2015 é estimada uma produção de 95,92 milhões de toneladas, sendo este valor 11,4% superior ao recorde obtido na safra de 2013/2014 (CONAB, 2015).

A casca do grão de soja consiste da primeira camada que cobre o grão, sendo um subproduto com grandes perspectivas de uso pela sua disponibilidade. A casca é separada no processamento da soja para extração do óleo, e a cada tonelada de soja processada, cerca de 2% correspondem à casca. A composição química da casca de soja é variável devido ao processo de extração, podendo conter 29-51% de celulose, principal componente deste resíduo (ROJAS, 2012).

A celulose é um homopolissacarídeo composto por unidades de D-glicopiranosose unidas por ligações  $\beta$  (1-4), apresentando regiões cristalinas e amorfas. As regiões cristalinas rígidas e organizadas da celulose unidas com as regiões desorganizadas e amorfas, chamadas de “microfibrilas elementares”, estão ligadas umas às outras por uma matriz de hemicelulose, bem como outros polímeros como pectina e cobertas por lignina, formando uma estrutura complexa (SILVA, 2009).

O setor agroindustrial enfrenta a falta de destinação final para os seus resíduos lignocelulósicos, que são abundantes e apresentam baixo custo. A modificação química e/ou física destes materiais, em especial a celulose, tem despertado muito interesse na atualidade, com potencial para gerar diferentes produtos com maior valor agregado e com aplicação em diversos setores.

A celulose microcristalina (CMC) é uma forma não fibrosa, parcialmente purificada e despolimerizada de celulose. Geralmente plantas lenhosas e algodão são as principais fontes de CMC, mas o elevado custo incentiva a busca por fontes alternativas desta matéria-prima, inclusive resíduos lignocelulósicos, que são materiais de baixo custo e fonte de celulose em potencial (ADEL et al., 2011), mas nesses resíduos, hemicelulose e lignina precisam ser retirados.

Vários métodos são relatados para a obtenção da CMC, mas a hidrólise ácida é a mais utilizada, e gera uma grande quantidade de efluentes. O processo de extrusão reativa, que foi empregado neste trabalho, combina a ação de temperatura, pressão e cisalhamento, sendo que uma das grandes vantagens deste método é a diminuição de geração de efluentes, quando comparado com o método convencional de produção (YOO et al., 2011; CARMO, 2013; FLAUZINO NETO et al., 2013)

O presente trabalho tem como proposta utilizar o processo de extrusão reativa para modificação da casca de soja e obtenção de celulose microcristalina, e utilizá-la como material de reforço em embalagens biodegradáveis à base de amido.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

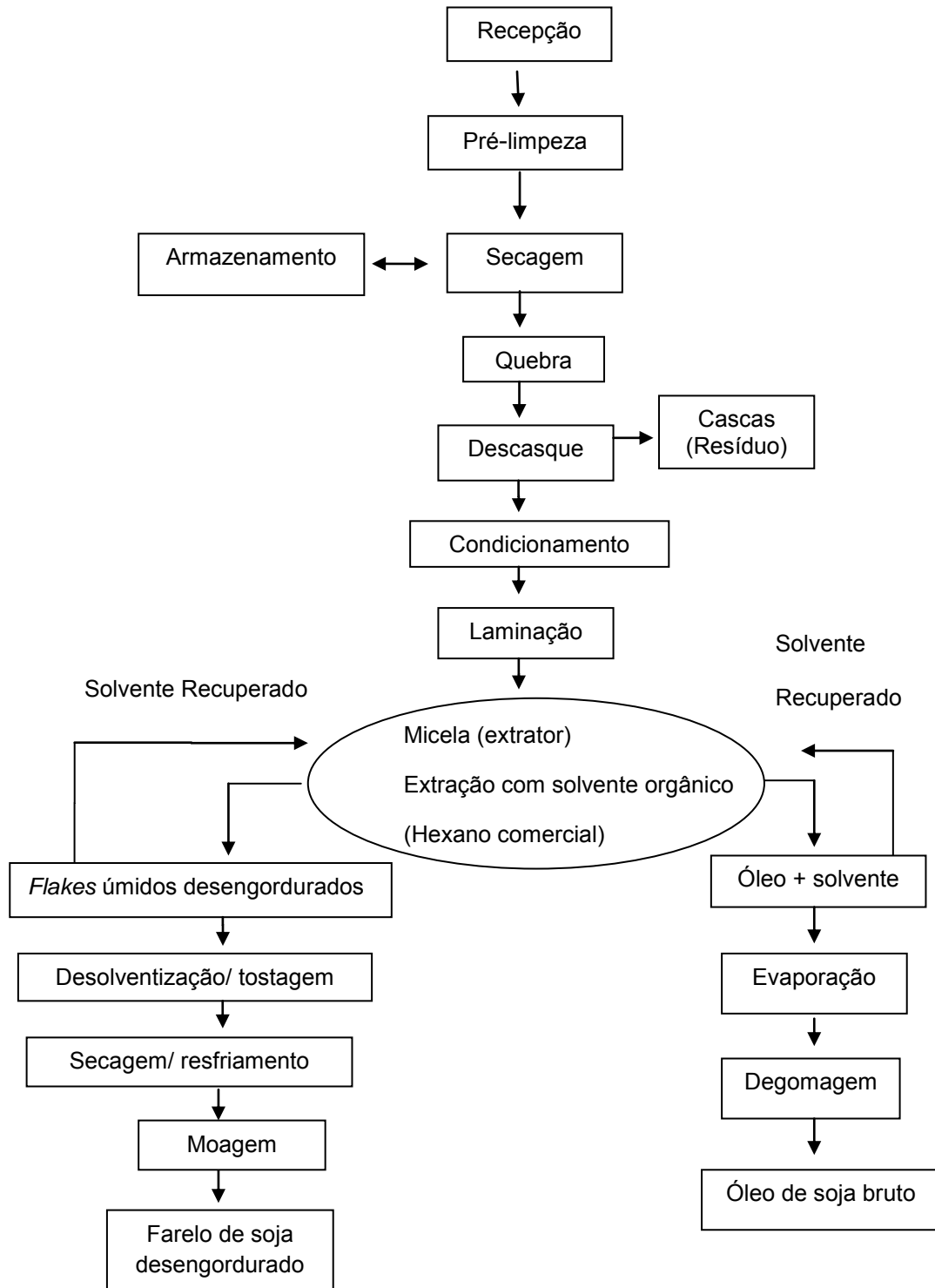
### 2.1 Soja

A soja (*Glycine Max* (L.) Merrill) é originária da Ásia e tornou-se uma das mais importantes oleaginosas cultivadas no Brasil e no mundo, devido ao alto teor de óleo (19%) e proteína (38%), alta produtividade e versatilidade. No país ela possui expressiva participação na pauta de exportação, na forma de farelo, óleo e grãos. No mercado mundial contribui com o mercado de óleos vegetais destinado principalmente ao consumo humano e como matéria-prima para a produção de biodiesel (PINHEIRO et al. 2013).

A produção de soja no Brasil na safra 2013/2014 atingiu a marca recorde de 86,12 milhões de toneladas, representando um aumento de 5,9% em relação à safra 2012/2013, para a safra 2014/2015 é estimada a produção de 95,92 milhões de toneladas, sendo este valor 11,4% superior ao recorde obtido na safra de 2013/2014 (CONAB, 2014; CONAB, 2015).

A importância da soja para a economia mundial está relacionada à produção de óleo e farelo, o primeiro direcionado para o consumo humano, participando com 30% da demanda mundial de óleos vegetais, e o segundo, usado para componente protéico em formulações de rações, representando 69% do consumo mundial. As fronteiras agrícolas brasileiras são responsáveis pela competitividade superior da soja em relação aos demais vegetais oleaginosos e protéicos, devido à adaptação da planta nestas áreas (JUSTEN JUNIOR, 2013). Na Figura 1 está apresentado um esquema simplificado do processamento da soja para obtenção do óleo bruto e do farelo desengordurado, com a geração da casca como resíduo.

**Figura 1:** Processamento para obtenção do óleo de soja bruto e do farelo desengordurado



Fonte: Modificado de MANDARINO; ROESSEING (2001).

A soja é classificada e limpa antes do seu processamento, em seguida é realizada a separação de material estranho e partículas finas através de telas, e a seguir a soja passa por rolos para a quebra, o que facilita a remoção das cascas. A fração das cascas é separada em três categorias: grandes com grão, pequenas com grão e finas, estas retornam para a pré-limpeza, enquanto as cascas que contém grão vão para descascamento secundário. Quando elas são comercializadas passam por torradeira para a inativação da uréase, e a fração resultante é moída para o tamanho de partícula desejado, são vendidas na forma de *pellets* ou granel para ração animal, para este fim a casca de soja torna-se atraente pelo aspecto quantitativo, entretanto, tem pouca tradição nas dietas animais (BLASI et al., 2000; SILVA, 2004).

## **2.2. Casca de soja**

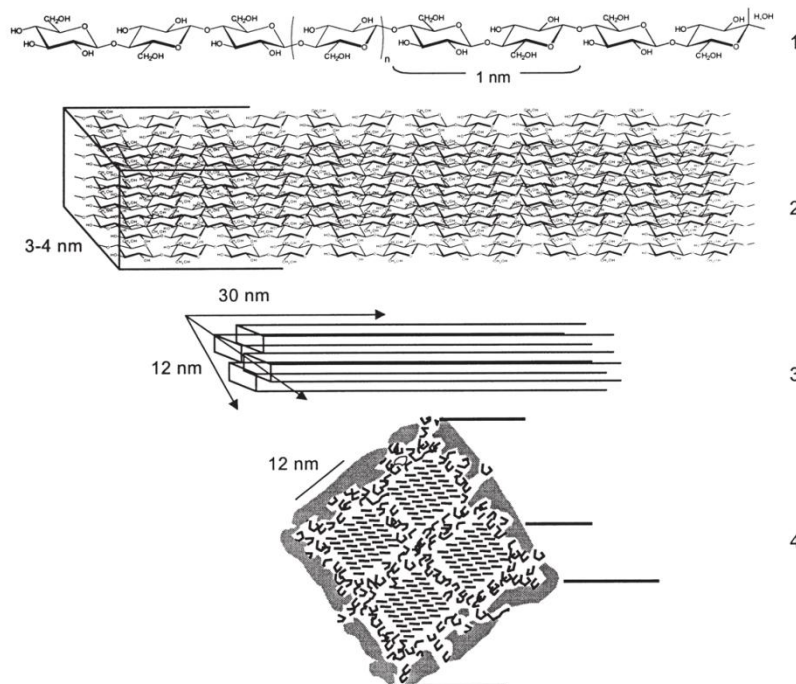
Com a produção de grãos batendo recordes nas últimas safras, o setor agroindustrial vem enfrentando o desafio de propor uma destinação final para os seus resíduos lignocelulósicos, que são abundantes e apresentam baixo custo. Uma alternativa comumente utilizada é a transformação em energia térmica e elétrica através de caldeiras industriais, além do emprego em formulações de rações animais (MERCÍ, 2013).

A casca do grão de soja, obtida no processamento da extração do óleo, apresenta composição química variável, podendo conter 29-51% de celulose, 10-20% de hemicelulose, 1-4% de lignina, 9-14% de proteínas, 1-4% de cinzas, 6-15% de pectinas (ROJAS, 2012). O seu baixo teor de lignina faz com que apresente elevada digestibilidade quando inserida em dietas de ruminantes (ROJAS, 2012; ZAMBOM et al., 2001).

A celulose é o material de origem vegetal mais abundante na Terra, conferindo rigidez à parede celular dos vegetais. A celulose é um polissacarídeo composto por unidades de D-glicopiranosose unidas por ligações glicosídicas  $\beta$  (1-4), apresentando regiões cristalinas ordenadas mantidas por ligações de hidrogênio inter e intramoleculares, e regiões amorfas, com menor grau de organização. A

estrutura resultante, denominada fibrila elementar, é insolúvel em água. Quatro fibrilas elementares são então agrupadas por uma monocamada de hemicelulose, sendo posteriormente circundadas em uma matriz de hemicelulose e lignina, associadas entre si por meio de interações físicas e ligações covalentes (RAMOS, 2003). O composto natural resultante desta íntima associação é denominado microfibrila celulósica (Figura 2).

**Figura 2:** Representação esquemática das associações químicas que ocorrem na parede celular vegetal



(1) Unidade estrutural básica da celulose – celobiose. (2) Associação entre as cadeias de celulose para a formação da fibrila elementar. (3) Cristalito de celulose. (4) Corte transversal da microfibrila de celulose embebida em uma matriz de lignina e hemicelulose.

Fonte: Adaptado de RAMOS (2003).

A prevalência das regiões de elevada organização estrutural (região cristalina) e baixa organização (região amorfa) é bastante influenciada pelas ligações de hidrogênio inter ou intramoleculares presentes no arranjo estrutural da celulose (KADLA; GILBERT, 2000). Nas regiões onde existe uma maior organização

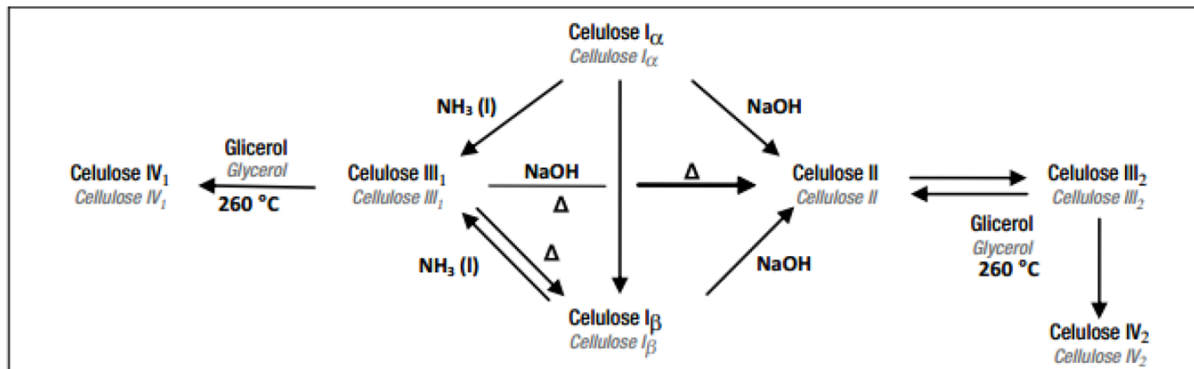
molecular, ou regiões cristalinas, existe um arranjo geométrico que se repete nos eixos principais da estrutura (eixos cristalográficos) para formar o volume total do cristal. Em cristalografia, a esse arranjo geométrico dá-se o nome de célula unitária.

A cela unitária tem dimensões bem definidas. No caso da celulose existe mais de uma forma alomórfica, ou seja, não há uma dimensão única para a célula unitária (SOUZA LIMA; BORSALI, 2004). A celulose I (celulose nativa) é a base da estrutura cristalina da cela unitária encontrada nas fibras celulósicas. A celulose I é composta por duas formas cristalinas alomórficas, chamadas de  $I_{\alpha}$  e  $I_{\beta}$ . Estes estudos ajudaram na classificação da celulose nativa em duas famílias: a família das celuloses bacterianas, em que a celulose é rica na forma  $I_{\alpha}$ , e a família das fibras vegetais, onde a forma  $I_{\beta}$  é predominante (ABDUL-KHALIL; BAHT; YUSRA, 2012).

A celulose pode ocorrer ainda em outras estruturas cristalinas (celulose II, III e IV), das quais a celulose II é a estrutura mais estável termodinamicamente. A celulose I é formada por cadeias paralelas de microfibrilas e a celulose II por cadeias antiparalelas. As cadeias paralelas têm os grupos redutor e não-redutor da cadeia de celulose na mesma posição e as cadeias anti-paralelas apresentam os grupos redutor e não redutor da cadeia de celulose localizados de forma alternada (ABDUL-KHALIL; BAHT; YUSRA, 2012).

De acordo com o tratamento a que a celulose nativa for submetida - químico e/ou térmico-, há diferentes alterações nas dimensões da cela unitária e, conseqüentemente, na sua estrutura cristalina, o que resulta em diferentes polimorfos da celulose (FORD et al., 2010; TASKER et al., 1994). A Figura 3 apresenta de forma simplificada rotas de obtenção de cinco tipos de alomorfos de celulose a partir da celulose nativa.

**Figura 3:** Transformação da celulose nativa em vários alomorfos.



Fonte: KLEMM et al. (2002)

No Quadro 1 estão apresentados os ângulos de difração característicos dos diferentes alomorfos da celulose.

**Quadro 1:** Ângulos de difração da celulose I, II, III e IV.

Alomorfo	Plano Cristalográfico - $2\theta$ ( $^{\circ}$ )				
	101	101'	021	002	040
Celulose I	14,7	16,6	20,6	22,5	34,7
Celulose II	12,3	20,1	-	21,9	34,7
Celulose III <sub>I</sub>	11,7	20,7	-	20,7	-
Celulose III <sub>II</sub>	12,1	20,6	-	20,6	-
Celulose IV <sub>I</sub>	15,6	15,6	-	22,2	-
Celulose IV <sub>II</sub>	15,6	15,6	20,2	22,5	-

Fonte: FORD et al., 2010.

A fração hemicelulose é ligada fortemente às fibras de celulose por ligações de hidrogênio, seus polímeros são ramificados, amorfos e seu peso molecular é muito baixo quando comparado ao da celulose, em razão de sua

estrutura aberta que contém muitos grupamentos hidroxila e acetil. A lignina é uma macromolécula tridimensional e amorfa, sendo constituída por unidades de fenilpropano, formando uma estrutura ramificada que contém diversos grupamentos funcionais. A lignina não sofre hidrólise por ação de ácidos, mas se solubiliza em meio alcalino a quente. Os microrganismos são considerados incapazes de degradá-la de forma eficiente (SILVA, 2009; ROJAS, 2012).

Devido ao seu baixo teor de lignina e elevado teor de celulose, a casca de soja pode ser empregada como matéria-prima para a obtenção da celulose e seus derivados, como a celulose microcristalina ou nanocristais de celulose.

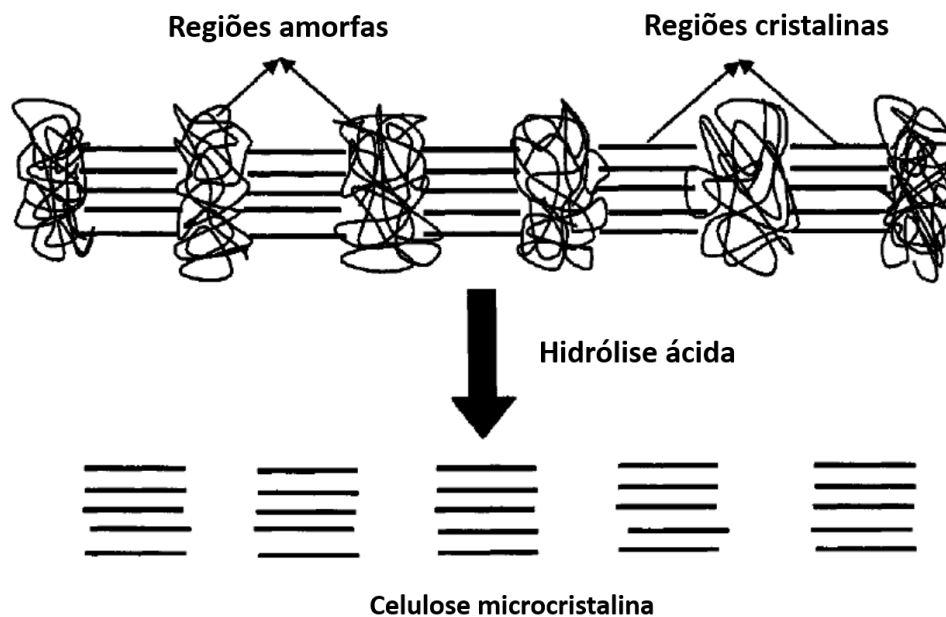
### **2.3 Celulose microcristalina**

A celulose microcristalina (CMC) é obtida em larga escala a partir da polpa da madeira altamente purificada sob condições controladas. Após designificação, a polpa é tratada com uma solução mineral ácida diluída em meio aquoso. Durante a hidrólise, o ácido penetra nas regiões amorfas e decompõe as ligações  $\beta$ -1,4 entre as unidades de glicopiranoses celulósicas. A glicose e os oligossacarídeos celulósicos hidrossolúveis resultantes são removidos após sucessivas lavagens e filtração subsequentes, gerando uma grande quantidade de efluentes (FOOD INGREDIENTS BRASIL, 2013), resultando em materiais com elevados índices de cristalinidade, que podem variar entre 55 e 90% (MATHEW; OSKMAN; SAIN, 2005; MOHAMAD HAAFIZ et al., 2013). A CMC é composta por microfibras fragmentadas, com graus de polimerização menores que 350 e partículas com diâmetro variável, com cerca de  $20 \pm 15 \mu\text{m}$ , podendo formar agregados com partículas entre 20 e  $200 \mu\text{m}$  (ADEL et al., 2011). A Figura 4 traz uma representação esquemática do processo de hidrólise ácida sobre as regiões amorfas da celulose, resultando na celulose microcristalina.

El-Sakhawy e Hassan (2007) produziram CMC a partir de diferentes resíduos da agroindústria (palha de arroz, algodão e bagaço da indústria do papel) após branqueamento com NaOH (hidróxido de sódio) e hidrólise ácida na presença de solução 2N de HCl (ácido clorídrico) ou  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (ácido sulfúrico), empregando-se

uma relação de sólidos (resíduos) em relação à solução ácida de 1:10. As partículas obtidas apresentaram diâmetros entre 3 e 6  $\mu\text{m}$  e índices de cristalinidade entre 75 e 77%.

**Figura 4:** Representação esquemática do processo de hidrólise ácida sobre as regiões amorfas da celulose, resultando na celulose microcristalina



Fonte: Adaptado de Nguyen e Tan (2009)

Adel et al. (2011) produziram CMC a partir de cascas de arroz e feijão. As amostras dos resíduos foram previamente submetidas ao branqueamento com solução de NaOH 10% (m/v) sob temperatura de 170 °C por 120 a 180 min. Em seguida, o material deslignificado foi submetido à hidrólise ácida na presença de solução 2N de HCl ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> obtendo-se partículas com tamanho entre 5 e 500  $\mu\text{m}$  e índices de cristalinidade entre 82 e 92%.

Mohamed-Haafiz et al. (2013) produziram CMC a partir do resíduo resultante da extração do óleo de palma. O resíduo foi branqueado e submetido à hidrólise ácida na presença de solução HCl, 5N a 105 °C por 30 min., gerando materiais com índices de cristalinidade entre 80 e 87%.

Ibrahim et al. (2013) estudaram a produção de CMC a partir do resíduo da bananeira e da palha do arroz. Os resíduos foram branqueados em duas etapas na presença de NaOH 10%, seguida de tratamento ácido com ácido sulfúrico, empregando-se uma relação de sólidos (resíduos) em relação à solução ácida de 1:10 em cada etapa. Então, a CMC foi obtida após hidrólise enzimática com celulases, resultando em partículas com diâmetros entre 3,6 e 7,6  $\mu\text{m}$  de diâmetro e índices de cristalinidade entre 60,0 e 82,4%.

Tanto na produção comercial da CMC, quanto nos trabalhos relatados na literatura, emprega-se uma quantidade grande das soluções básicas ou ácidas no branqueamento e durante a hidrólise dos materiais lignocelulósicos, envolvendo longos tempos de reação, assim como, são geradas grandes quantidades de efluentes dos processos de lavagem do material ao final da produção da CMC. Portanto, a busca por processos menos poluentes para a obtenção de CMC é um desafio nesta área, podendo resultar em tecnologias sustentáveis para a obtenção da CMC a partir de diferentes matérias-primas.

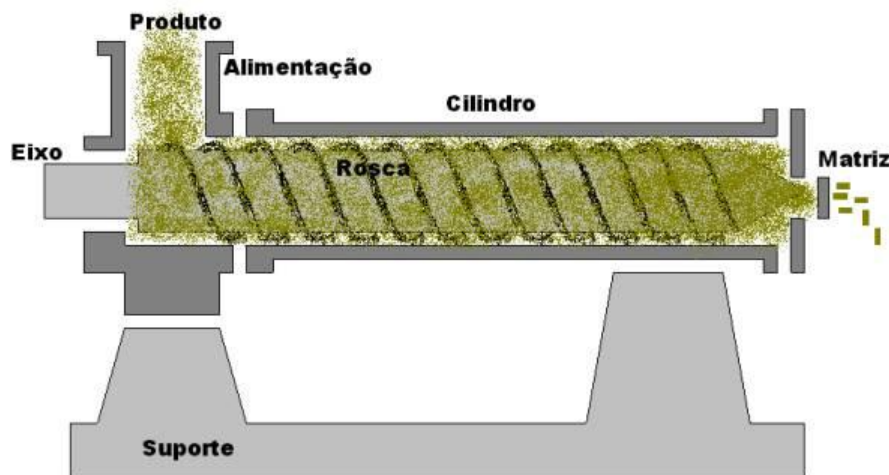
### **2.3.1 Uso da extrusão reativa para modificação de resíduos lignocelulósicos**

A extrusão termoplástica é um processo contínuo que visa, através da ação combinada de calor, pressão e atrito mecânico, produzir modificações na estrutura do material processado, e que apresenta as vantagens de alta versatilidade, produtividade e ausência de efluentes (HARPER, 1981).

Existem dois tipos de extrusoras, as chamadas monorosca, que possuem apenas uma rosca sem fim e, as de rosca dupla, que possuem duas roscas que giram simultânea e coordenadamente. As extrusoras monoroscas são mais simples do que as extrusoras de roscas duplas, tanto do ponto de vista construtivo, quanto em relação à sua operação. Na Figura 5 pode-se observar um esquema simplificado de uma extrusora monorosca, composta de uma rosca sem fim dentro de um cilindro, também chamado de canhão, e um cabeçote com uma matriz. As extrusoras podem apresentar diversas zonas de aquecimento ao longo da

rosca e no cabeçote que contém a matriz. Uma das principais características da rosca é a relação L/D (L = comprimento da rosca e D = diâmetro da rosca). Quanto maior o L/D, maior será o tempo de residência e a ação de mistura dentro do equipamento (De PAOLI, 2008).

**Figura 5:** Esquema simplificado de uma extrusora monorosca.



Vários autores têm relatado o emprego da extrusão reativa para a modificação química do amido, resultando num processo contínuo e de elevada produtividade. A extrusora funciona tanto como um misturador, quanto como um reator químico, apresentando boa transferência de calor e elevada versatilidade, isto é, as variações no *layout* do parafuso, nos tempos de residência, temperatura, rotação do parafuso e umidades empregadas, além da presença de reagentes e aditivos, podem resultar em produtos com diferentes características (MOAD, 2011). Como a extrusão reativa não produz efluentes, este processo minimiza os impactos ambientais causados pelo seu descarte, diminuindo os custos de produção e não gerando perdas de sólidos, consistindo então de um processo de fácil adaptação industrial (KARUNANITHY; MUTHUKUMARAPPAN, 2011).

De acordo com Raquez, Narayan e Dubois (2008), a extrusão reativa é uma técnica promissora para o processamento de polímeros, além de ser

comercialmente viável, pois pode gerar produtos com preços competitivos. Durante o processamento de um material via extrusão reativa, a mistura entre o material a ser modificado e os reagentes são alimentados à extrusora, então a mistura é transportada ao longo do comprimento da rosca, sendo submetida simultaneamente à ação do calor, pressão e cisalhamento.

A maioria das pesquisas envolvendo a modificação de resíduos lignocelulósicos por extrusão relata o uso desta técnica como pré-tratamento à hidrólise enzimática, hidrolisando as hemiceluloses e deixando a celulose mais susceptível à ação de enzimas celulolíticas (CHEN et al., 2011).

Yoo et al. (2011) estudaram a extrusão da casca de soja na presença de soluções ácidas e alcalinas como pré-tratamento para a sacarificação enzimática deste resíduo, empregado em seguida para produção de etanol via fermentação alcoólica. Lamsal et al. (2010) também estudaram o uso da extrusão reativa como pré-tratamento termo-mecânico à produção de etanol a partir da casca de soja e do farelo de trigo. Estes autores empregaram diferentes reagentes durante o processo de extrusão (uréia, tiouréia, hidróxido de sódio e carbonato de cálcio), e observaram que as condições de extrusão e o tempo de residência no equipamento foram de grande importância na eficiência do processo.

Steinmacher et al. (2012) relataram o uso da extrusão reativa do bagaço de malte, resíduo da indústria cervejeira, com o objetivo de obter um ingrediente para produtos de panificação. Observaram que, durante a extrusão, as hemiceluloses foram hidrolisadas, resultando em arabinoxilanas de menor massa molar, com elevada capacidade de absorção de água, propriedade interessante para a manutenção da textura em produtos de panificação.

Com uma abordagem diferente, Hanna, Biby e Miladnov (2001) relataram em patente o uso da extrusão reativa para produção de CMC a partir da celulose pura e de resíduos lignocelulósicos, como uma alternativa aos processos convencionais, com as vantagens de ser um processo contínuo, rápido e que envolve uma menor geração de efluentes, no entanto, não há outros relatos na literatura da área do emprego de extrusão reativa para a obtenção da celulose

microcristalina. Segundo os autores, o material deve ser extrusado na presença do hidróxido de sódio (4 a 12% - m/m), com umidades variando entre 40 e 250% (m/m), e em uma segunda etapa, após 10 lavagens, o material deve ser extrusado novamente na presença de ácido (ácido clorídrico ou sulfúrico), com uma relação de 1:1 entre o ácido e a matéria-prima empregada. Os autores ainda relataram que se a matéria-prima empregada for um resíduo lignocelulósico, após a hidrólise ácida, há a necessidade de ser realizar o branqueamento do material obtido, na presença de peróxido de hidrogênio ou hipoclorito de sódio

Galdeano e Grossmann (2005) modificaram fibras de casca de aveia por extrusão reativa com peróxido de hidrogênio alcalino, caracterizando as fibras modificadas quanto à cor e propriedades de hidratação. A grande vantagem deste processo foi o curto tempo de processamento e a ausência de efluentes.

Carlborn e Matuana (2006) estudaram a modificação de partículas de madeira com poliofenas (polietileno e poliestireno) enxertadas com anidrido maléico via extrusão reativa, que se mostrou uma técnica viável para esta finalidade.

Bhandari, Jones e Hanna (2012) relataram a carboximetilação da celulose empregando a extrusão reativa. O processamento das amostras se deu em menos de 2 min. e resultou em um material super absorvente, com elevada capacidade de absorção de água.

### **2.3.2 Aplicações da celulose microcristalina**

A celulose é um biopolímero utilizado extensamente pela humanidade, seja na sua forma natural ou derivada. Na última década a celulose foi muito estudada pelas áreas tecnológicas, como médicas e alimentícias (CIOLACU et al., 2011). A CMC, como produto derivado da celulose, oferece muitas vantagens, dentre as quais: alta reatividade, fonte renovável e biodegradabilidade. Tem o aspecto de um pó fino branco e cristalino, e a mais importante das características são as suas dimensões e distribuições fibrilares, com uma estrutura compacta que

se assemelha a pacotes de palitos de madeira colocados lado a lado (BATTISTA; SMITH, 1962; IBRAHIM et al. 2013; VALENTE, 2010).

As aplicações da CMC são das mais diversas, como por exemplo, a indústria farmacêutica, de cosméticos, de alimentos, e ainda, como material de reforço para polímeros sintéticos e biodegradáveis. O uso de agentes de reforço com área superficial elevada é considerado como um método para obter melhores interações entre a matriz polimérica e o reforço, resultando em boas propriedades mecânicas, além de estabilidade dimensional e térmica (MATHEW; OSKMAN; SAIN, 2005).

Na indústria farmacêutica, a CMC é utilizada em especial na produção de formas farmacêuticas sólidas, como comprimidos, como agente diluente-aglutinante (concentração entre 20-90% nas formulações), adsorvente (concentração entre 20-90% nas formulações), antiaderente (concentração entre 5-20% nas formulações) e desintegrante (>10% nas formulações). A densidade ideal da CMC para estas aplicações encontra-se entre 0,40 e 0,65 g/cm<sup>3</sup> (MARTINS, 2013). A CMC apresenta baixa absorção sistêmica após administração oral e, por isso, não apresenta nenhum potencial tóxico ou irritante (KIBBE, 2000).

Na indústria de alimentos é empregada para preparação de sorvetes, condimentos, molhos, produtos cárneos e sobremesas com baixo teor lipídico, principalmente pela sua ação estabilizante de emulsões. Além disso, a CMC não pode ser digerida pelo trato gastrointestinal de humanos, é um excelente aditivo em alimentos de baixa caloria (ADTIVOS E INGREDIENTES, 2009).

A CMC ainda pode ser empregada como reforço em materiais poliméricos, como por exemplo, em embalagens biodegradáveis produzidas a partir de biopolímeros, em decorrência da boa adesão com esses materiais. Dentre os efeitos da adição da CMC em matrizes biopoliméricas está o aumento da estabilidade térmica, decréscimo da permeabilidade ao vapor de água e aumento da resistência mecânica (MA; CHANG; YU, 2008).

### **2.3.3 Uso da celulose microcristalina como reforço em embalagens biodegradáveis**

Os polímeros plásticos são de fundamental importância nos dias atuais devido às suas inúmeras aplicações. A produção brasileira de plásticos girou em torno de 5,9 milhões ton. no último ano. Apesar de serem materiais resistentes e com bom desempenho, são considerados na atualidade responsáveis pelo grande acúmulo de lixo nos centros urbanos. Na busca pela sustentabilidade, vários trabalhos têm sido realizados para pesquisa e desenvolvimento de materiais biodegradáveis, em especial empregando-se biopolímeros, como o amido e outros de origem vegetal (ABIPLAST, 2014; BARDELLA et al., 2012; CORDI, 2008; DEBIAGI et al., 2010; DEBIAGI et al., 2012; MALI et al., 2010; MATOS, 2012).

Os biopolímeros são considerados uma alternativa aos polímeros convencionais, podendo substituir parcialmente os polímeros convencionais, entretanto, o seu uso é restrito devido ao desempenho inferior quando comparado aos polímeros sintéticos, o que se dá devido a sua higroscopicidade e baixa flexibilidade. Em função disto, muitos materiais são estudados como reforço das matrizes biopoliméricas, e as fibras vegetais têm se destacado nos últimos anos, pela sua fonte renovável, biodegradabilidade, disponibilidade, baixo custo, elevada resistência específica, compatibilidade química com as matrizes biopoliméricas, baixa densidade, além de causarem pouco desgaste dos equipamentos. O uso de agentes de reforço tem se mostrado efetivo para melhorar as propriedades mecânicas e de barreira de biopolímeros (ASHORI; NOURBAKHS, 2010; AZEREDO et al., 2008; MARENGO et al., 2013; SILVÉRIO et al., 2013; SANTOS; TAVARES, 2013).

A história de plásticos reforçados com fibras naturais começou no início do século XX com a utilização de celulose em resinas fenólicas, e atualmente, a indústria de polímeros reforçados com fibras é um negócio que movimenta bilhões de dólares (SILVA, 2009).

De acordo com Reis et al. (2015), os efeitos da adição de CMC podem variar dependendo da matriz polimérica, da quantidade adicionada, do

processo empregado para a produção da embalagem, e da forma final do compósito. Na literatura são relatados alguns trabalhos que empregaram a CMC como reforço em embalagens à base de biopolímeros, como reforço de filmes de quitosana para alimentos (AZEREDO et al., 2008); em poliácido láctico (PLA) (BLEDZKI, 2009; SANCHEZ-GARCIA et al., 2008; MATHHEW et al., 2005); em polihidroxibutirato-co-valerato (PHBV); em policaprolactona (PCL) (SANCHEZ-GARCIA et al., 2008); em hidroxipropilmetilcelulose (DOGNAN; McHUGH, 2007) metilcelulose, amido de milho e polióis (PSOMIADOU et al., 1996) e em blendas de amido e poli (butileno adipato co-tereftalato) (REIS et al., 2015).

Os compósitos obtidos pela adição da celulose microcristalina às matrizes biopoliméricas geralmente exibem uma melhoria significativa nas suas propriedades térmicas, mecânicas e de barreira em relação aos polímeros puros ou compósitos convencionais (MA; CHANG; YU, 2008).

### **3 OBJETIVOS**

#### **3.1 Objetivo geral**

Produzir celulose microcristalina da casca de soja via extrusão reativa, propondo um processo simples e com reduzida geração de efluentes.

#### **3.2 Objetivos específicos**

- Caracterizar a celulose microcristalina obtida quanto à sua composição em celulose, hemicelulose e lignina, morfologia, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, difração de raios-X, análise termogravimétrica, ressonância magnética nuclear e capacidade de sorção de água.

- Aplicar a celulose microcristalina obtida via extrusão reativa na produção de filmes biodegradáveis a base de amido de mandioca e avaliar o efeito da adição do material sobre as propriedades de barreira e mecânicas dos novos filmes obtidos.

## **4 MATERIAL E MÉTODOS**

### **4.1 MATERIAL**

As cascas de soja (CS) utilizadas neste trabalho foram gentilmente cedidas pela Indústria SL Alimentos (Mauá da Serra-PR), e antes de serem usadas foram lavadas com água corrente, secas em estufa ventilada (Marconi MA 035) a  $60\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 12 h, em seguida, trituradas em moinho de facas, para diminuir a granulometria, e separadas através de tamises de malhas entre 48 e 80 mesh (partículas entre 180-300 micrometros).

Os reagentes empregados, ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) e hidróxido de sódio (NaOH), tinham grau analítico (PA), assim como todos os reagentes empregados neste trabalho. Os materiais utilizados para produzir os filmes por extrusão foram amido de mandioca (Yoki, Paranaíba-PR) e glicerol (Synth-Diadema-SP).

### **4.2 MÉTODOS**

#### **4.2.1 Produção de celulose microcristalina da casca de soja via extrusão reativa**

As cascas de soja foram submetidas ao processo de extrusão reativa empregando-se 4 diferentes tratamentos, de acordo com os reagentes empregados (Tabela 1), e, em todos os casos, as amostras foram preparadas e deixadas em repouso por 1 h em sacos plásticos selados antes da extrusão. A amostra CSE (Tabela 1) foi submetida à extrusão sem nenhum reagente, apenas na presença de água, para que se verificasse o efeito da extrusão sobre a casca de soja. As amostras CSE-NaOH e CSE- $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Tabela 1) foram preparadas em uma única etapa de extrusão, na presença de NaOH e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , respectivamente, que foram dissolvidos em água destilada para serem misturados à casca de soja, perfazendo a umidade de 32%. A amostra chamada de CMC (celulose

microcristalina) foi obtida após extrusão da casca de soja na presença de NaOH, seguida da extrusão com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, em duas etapas.

**Tabela 1:** Amostras submetidas à extrusão reativa para produção de celulose microcristalina.

Amostra	NaOH (% - m/m)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (% - m/m)	Umidade final (% - bs)	Etapas de extrusão
CSE	-	-	32	1
CSE-NaOH	9,0	-	32	1
CSE-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	2	32	1
CMC	9,0	2	32	2

Todas as amostras foram extrusadas em uma extrusora monorosca (AX Plásticos, Diadema, Brasil), com rosca de diâmetro igual a 1,6 cm e relação comprimento/diâmetro (L/D) de 40, com quatro zonas de aquecimento e matriz de 0,8 cm de diâmetro. As temperaturas empregadas em todas as zonas foram 110 °C e velocidade do parafuso foi de 100 rpm.

Após cada etapa de extrusão as amostras passaram por 5 lavagens consecutivas com água destilada a 80 °C (1,25 – 2,50 mL de água/g amostra), secagem em estufa ventilada a 40 °C (Marconi MA 035), trituração e separação granulométrica entre 48 e 80 mesh. Os efluentes obtidos após lavagem dos materiais extrusados com NaOH foram usados para neutralizar os efluentes obtidos após lavagem dos extrusados em meio ácido, na figura 6 encontram-se imagens dos efluentes gerados das lavagens das fibras após as extrusões reativas ácidas e alcalinas.

**Figura 6:** Imagens dos efluentes gerados das lavagens das fibras após as extrusões reativas ácidas e alcalinas.



Fonte: O próprio autor

## 4.2.2 Caracterização da casca de soja in natura e após modificação por extrusão reativa

### 4.2.2.1 Composição Centesimal

Amostras de CS com granulometria entre 48 e 80 mesh foram utilizadas para análise de composição centesimal (umidade, cinzas, lipídios, proteínas e fibras totais, solúveis e insolúveis) segundo métodos da AOAC (2003). O teor de carboidratos foi calculado por diferença.

#### 4.2.2.2 Teor de Celulose

O teor de celulose foi determinado, em triplicata, na casca de soja *in natura* e na CMC, de acordo com metodologia proposta por Updegraff (1969), com modificações. Lavou-se cerca de 0,2 g de amostra seca com 10 mL de água destilada, e em seguida, o material foi centrifugado por 10 min a 2130 x g, sob temperatura ambiente. Os corpos de fundo obtidos foram tratados com 10 mL do reagente nítrico-acético.

As amostras foram colocadas em um banho da água fervente por 30 min., com um funil no topo do tubo de ensaio para reduzir a evaporação e criar uma ação de refluxo. Em seguida, foram centrifugadas por 5 min a 2130 x g a temperatura ambiente, o sobrenadante foi descartado e os corpos de fundo foram lavados entre 3 e 5 vezes com 15 mL de água destilada e recuperados por centrifugação. Foram acrescentados 10 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 67% (v/v) aos corpos de fundo obtidos anteriormente, que permanecerem em repouso durante 1 h. Após o repouso, diluiu-se o material hidrolisado para 1:100 com água destilada, e a partir daí foram realizadas mais duas etapas. Na etapa (1), colocou-se 1 mL da diluição em um tubo e adicionou-se 4 mL de água destilada, deixando os tubos no banho do gelo. Na etapa (2), adicionou-se 10 mL de reagente antrona com o auxílio de uma pipeta, em banho de gelo. Colocou-se novamente um funil no topo do tubo de ensaio, que foi levado ao banho da água fervente por 16 min., resfriado em um banho de gelo por 2-3 min., e deixado em repouso em temperatura ambiente por 5-10 min. Por fim, foi feita a leitura de cada tubo em um espectrofotômetro UV/Vis. (JENWAY-6705 UV/Vis. Spectrophotometer – MARCONI) a 620 nm.

A leitura em branco foi realizada com a diluição de 1 mL de ácido sulfúrico 67% (v/v) para 100 mL de água destilada e repetindo o procedimento a partir da etapa (1).

A curva de calibração foi obtida com o preparo de uma solução estoque de celulose (100 µg/mL) dissolvendo-se 50 mg de celulose pura previamente seca a 105 °C por 6 h em 10 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 67% (v/v) lentamente em balão volumétrico de 500 mL. Em seguida, diluiu-se para 500 mL com água

destilada. Foram feitas análises de 0,25, 0,50, 1,00, 1,50 e 2,00 mL de solução, o que correspondeu a 25, 50, 100, 150 e 200 µg de celulose. A partir dessa etapa, repetiu-se o procedimento a partir da etapa (2) e acrescentou-se água destilada suficiente para completar 5 mL no volume final.

O reagente nítrico-acético foi preparado com 150 mL de ácido acético 80% e 15 mL de ácido nítrico concentrado. O reagente antrona foi preparado com 0,2 g de antrona em 100 mL de ácido sulfúrico concentrado, no dia da análise, e deixado 2 horas na geladeira antes de usar.

#### 4.2.2.3 Teor de Lignina Insolúvel de Klason

O teor de lignina insolúvel de Klason foi determinado, em triplicata, na casca de soja *in natura* e na CMC, de acordo com metodologia proposta por Gouveia et al. (2009). Cerca de 0,4 g das amostras secas foram transferidas para béqueres de 100 mL e tratadas com 10 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 72% (v/v) em banho-maria a 45 °C, por 7 min sob agitação vigorosa. Em seguida, as amostras foram transferidas quantitativamente para erlenmeyers de 500 mL, acrescentaram-se 275 mL de água destilada, os frascos foram fechados com papel alumínio, autoclavados por 30 min sob temperatura de 121 °C e resfriados a temperatura ambiente.

A fração sólida foi separada através de filtração a vácuo em papel filtro qualitativo, previamente seco e pesado. O material retido no papel de filtro foi lavado com água destilada e seco em estufa ventilada, sob temperatura de 35 °C até peso constante. A porcentagem de lignina insolúvel de Klason foi calculada de acordo com a Equação 1:

$$\% L_{Ki} = \frac{M_K - M_C}{M_A} * 100$$

(Eq. 1)

Onde  $L_{Ki}$ : Lignina insolúvel de Klason;  $M_K$ : Massa de lignina insolúvel seca;  $M_C$ : massa de cinzas;  $M_A$ : Massa da amostra seca.

#### 4.2.2.4 Análise de Cor

A análise foi realizada em triplicata empregando-se colorímetro portátil (Minolta CR-10-Estados Unidos), com iluminante CIE D65 (luz natural do dia) em um ângulo de 8/d, observador padrão CIE 10°, com área de leitura de 8 mm de diâmetro e calibrado contra um fundo branco e um fundo preto. As amostras foram introduzidas em recipiente plástico de 1 cm de altura e 4 cm de diâmetro, e em seguida, mediu-se a cor encostando o aparelho diretamente sobre a amostra. Os parâmetros determinados foram:  $L^*$  (luminosidade), que varia de 0 (preto) a 100 (branco), o parâmetro  $a^*$ , que varia de (-) verde a (+) vermelho, e o parâmetro  $b^*$ , que varia de (-) azul a (+) amarelo.

#### 4.2.2.5 Densidade Aparente

Para a realização desta análise as amostras, em triplicata, foram secas em estufa ventilada (Marconi MA 035) a 60 °C por 12 h, introduzidas em proveta de 100 mL até atingir o volume de 25 mL, sem que houvesse compactação e o material foi pesado em balança analítica. Determinou-se a densidade aparente pela Equação 2 abaixo (BRASIL, 2005):

$$\text{Densidade Aparente} = \frac{\text{Massa (g)}}{\text{Volume (cm}^3\text{)}}$$

(Eq. 2)

#### 4.2.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para análise por microscopia eletrônica de varredura utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 200 (Oregon – EUA), do Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise da Central Multiusuária de Laboratórios de Pesquisa da UEL. As amostras foram secas em estufa de circulação de ar (Marconi MA 035) a 60 °C por 3 h, em seguida mantidas em dessecadores contendo cloreto de cálcio anidro por 1 semana. Em seguida, recobriu-se as amostras com uma fina camada de ouro e as imagens foram obtidas empregando-se uma voltagem de aceleração de 20 kV.

#### 4.2.2.7 Difração de Raios-X

Para análise de difração de raios-X foi empregado difratômetro Panalytical X' Pert PRO MPD (Netherlands) do Laboratório de Análise por Raios-X da Central Multiusuária de Laboratórios de Pesquisa da UEL. As condições de análise empregadas foram: voltagem e corrente de - 40 kV e 40 mA; faixa de varredura de  $2\theta = 2$  a  $2\theta = 60^\circ$ ; passo -  $0,1^\circ$  e velocidade  $1^\circ/\text{min}$ ; dotado de monocromador de feixe secundário de grafite.

O índice de cristalinidade (IC) foi calculado pelo método de SEGAL et al. (1959), conforme a Equação 3.

$$IC = \frac{(I_{002} - I_{am}) \times 100}{I_{002}}$$

(Eq. 3)

Onde,  $IC$  se refere ao índice de cristalinidade da celulose,  $I_{002}$  a intensidade máxima do pico correspondente ao plano (002) ( $2\theta = 20-22^\circ$ ), e  $I_{am}$  a intensidade da parte amorfa, que pode ser considerada como a intensidade mínima entre os picos de difração dos planos (002) ( $2\theta = 16-18^\circ$ ).

#### **4.2.2.8 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)**

As amostras foram secas em estufa ventilada (Marconi MA 035) a 105 °C por 4 h, pulverizadas, incorporadas ao brometo de potássio e submetidas à alta pressão para a produção de pastilhas. O experimento foi conduzido em aparelho de FT-IR (Shimadzu FTIR-8300, Japão) com uma resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e escala de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>.

#### **4.2.2.9 Análise termogravimétrica (TGA)**

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada em termobalança Shimadzu TGA 50 (Japão), no Laboratório de Espectroscopia da Central Multiusuária de Laboratórios de Pesquisa da UEL. As amostras (aproximadamente 10 mg) foram aquecidas de 25 a 600 °C, com taxa de aquecimento de 10°C/min.

#### **4.2.2.10 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)- <sup>13</sup>C/CP-MAS**

Os espectros foram realizados em equipamento ADVANCE 400 marca Bruker, operando a 100,6 MHz para carbono (<sup>13</sup>C), usando a técnica de polarização cruzada (CP) no ângulo mágico (MAS), a partir de amostras pulverizadas e usando glicina como padrão externo.

#### **4.2.2.11 Isotermas de Sorção de Água**

Para a análise de isotermas de sorção de água, cada amostra (0,5 g- base seca) foi pesada, em triplicata, em pesa-filtro de alumínio, previamente tarado, e armazenada em dessecador com sílica em gel durante 7 d sob temperatura ambiente, para que ocorresse a desidratação. Após o período de desidratação, as amostras foram condicionadas em dessecadores contendo

diferentes soluções saturadas de sais, que varreram a faixa de umidade relativa (UR) de armazenamento entre 11 e 90%, sob temperatura de 25 °C (Tabela 2). Os dessecadores foram vedados com cera de silicone e mantidos fechados por um período de 7 d quando o equilíbrio de umidade nas amostras foi alcançado. A umidade das amostras foi determinada através de método de secagem em estufa a 105 °C (AOAC, 2003).

**Tabela 2:** Umidades relativas de equilíbrio (URE) das soluções saturadas de sais empregadas para determinação de isotermas e das cinéticas de sorção de água.

Solução salina saturada	URE % (25 °C)
Cloreto de lítio	11
Cloreto de magnésio	33
Brometo de sódio	58
Cloreto de sódio	75
Cloreto de bário	90

Fonte:ROCKLAND, (1960).

As isotermas foram obtidas pela plotagem dos dados de umidade no equilíbrio *versus* a UR de armazenagem, com o auxílio do modelo de Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB) (BIZOT, 1984) conforme apresentado na Equação 4 abaixo, para ajuste de dados.

$$X_W = \frac{C \cdot k \cdot m_0 \cdot A_W}{[(1 - k \cdot A_W) \cdot (1 - k \cdot A_W + C \cdot k \cdot A_W)]}$$

(Eq. 4)

Onde  $X_w$  é a umidade de equilíbrio (%),  $A_w$  a atividade de água (URE/100),  $m_0$  o teor de água na monocamada,  $C$  a constante de Guggenheim, que representa o calor de sorção na primeira camada e  $K$  é o calor de sorção das multicamadas. Os parâmetros do modelo de GAB foram determinados por regressão não-linear, usando o Software Statistica 7.0 (Statsoft, Oklahoma, EUA).

#### **4.2.2.12 Cinética de Sorção de Água**

As amostras (0,5 g-base seca) foram pesadas em pesa-filtros de alumínio previamente tarados, e foram acondicionadas em dessecador contendo sílica em gel por 7 d, sob temperatura ambiente, para desidratação. Após serem pesadas, as amostras foram colocadas em dessecadores contendo soluções salinas saturadas com as UR de 33, 58 e 90% (Tabela 1) por 96 h, e foram pesadas a cada 2 h (Tempos 2, 4, 6, 8 e 10 h) no primeiro dia e posteriormente a este período, a cada 12 h, até o tempo final de 96 h. As amostras foram analisadas em triplicata. A umidade das amostras foi determinada através de método de secagem em estufa a 105 °C (AOAC, 2003).

#### **4.2.2.13 Índice de Absorção de Água (IAA)**

A fim de determinar o índice de absorção de água foram pesados 2 g (base seca) de cada amostra, em triplicata, e acrescentados 20 mL de água destilada sob temperatura ambiente. O material foi agitado continuamente em mesa agitadora (Quimis, Q 225M) por 30 min, e em seguida, foi centrifugado a 3000 rpm durante 10 min. O IAA foi calculado pela razão entre a massa (g) de água no sedimento úmido e a massa (g) de matéria seca (VÁZQUEZ-OVANDO et al., 2009).

#### 4.2.2.14 Análise estatística

Para a análise estatística dos resultados obtidos empregou-se o programa computacional Statistica versão 7.0 (Statsoft, Oklahoma, USA), realizou-se teste de Tukey (nível de significância de 5%) para comparação de médias.

#### 4.2.3 Produção de filmes biodegradáveis de amido de mandioca e celulose microcristalina extraída da casca de soja por extrusão reativa

Os filmes foram produzidos, em duas etapas, via extrusão, empregando-se uma extrusora laboratorial monorosca (BGM EL-25) equipada com parafuso de 25 mm de diâmetro. Na primeira etapa, as formulações foram homogeneizadas e foram obtidos *pellets* cilíndricos, as temperaturas utilizadas desde a zona de aquecimento até a matriz fora de 90/130/130/130 °C, com 30 rpm de velocidade do parafuso. Na segunda etapa a extrusora foi alimentada com os *pellets* obtidos resultando em filmes tubulares produzidos por sopro, e as temperaturas utilizadas nesta etapa foram as mesmas empregadas para peletização, com 36 rpm de velocidade do parafuso.

As formulações empregadas para a elaboração dos filmes utilizados neste trabalho estão apresentadas na Tabela 3. O filme FC (controle) foi produzido pela mistura de amido e glicerol, sem a adição de casca de soja ou CMC. Os filmes nomeados como F CMC e F CS foram obtidos com a adição da celulose microcristalina obtida por extrusão, e com a casca de soja, respectivamente.

**Tabela 3:** Formulações empregadas para a produção dos filmes.

Filmes	Amido (%)	Glicerol (%)	CMC (%)	CS (%)
FC (controle)	75,0	25	_____	_____
F CMC 2,5%	72,5	25	2,5	_____
F CMC 5%	65,0	30	5	_____
F CS 2,5%	72,5	25	_____	2,5
F CS 5%	65,0	30	_____	5

\_\_\_\_\_ item não utilizado na formulação do filme

Os filmes prontos foram armazenados em estufa para BOD sob temperatura de 25 °C e umidade relativa de 58% UR, sob uma solução saturada de brometo de sódio (NaBr), por no mínimo 48 h, ou até a sua caracterização.

#### 4.2.3.1 Caracterização dos Filmes Produzidos

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X, análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e análise estatística dos dados obtidos foram realizadas da mesma forma como exposto para as análises de caracterização das amostras da casca de soja e CMC. Para as análises das isotermas de sorção de água e das cinéticas de sorção de água, os filmes foram cortados (1,0 x 1,0 cm) previamente, e as análises realizadas conforme as realizadas para a casca de soja e CMC.

#### 4.2.3.2 Espessura

A espessura dos filmes foi determinada utilizando-se um micrômetro manual ( $\pm 0,001$  mm) Mitutoyo (São Paulo, Brasil), em quatro pontos diferentes de duas amostras de filmes, considerando-se a espessura do filme como a média entre todas as leituras.

#### 4.2.3.3 Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

A permeabilidade ao vapor de água ( $\text{g Pa}^{-1} \text{s}^{-1} \text{m}^{-1}$ ) foi determinada por método gravimétrico, sob temperatura ambiente, de acordo com a Norma ASTM E 96-95 (1996). As amostras, em duplicata, foram seladas com graxa de silicone em células de permeação de alumínio com 60 cm de diâmetro, contendo  $\text{CaCl}_2$  anidro (0% de UR). Essas células foram acondicionadas em dessecadores com UR de 75%, obtida através do uso de uma solução saturada de NaCl. Mediram-se as massas das cápsulas de permeabilidade em intervalos de 2 h entre os tempos 0-8 h; 24-32 h; 48-50 h de ensaio.

A taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA) das amostras foi determinada através do ganho de massa (g) registrado em função do tempo (s) e, da reta obtida por regressão linear, foi determinado o coeficiente angular.

$$\text{TPVA} = \frac{g}{t \cdot A}$$

(Eq. 5)

Onde,  $g/t$  é o coeficiente angular da reta (regressão linear),  $A$  é a área de permeação ( $\text{m}^2$ ). Em seguida, a permeabilidade ao vapor de água (PVA) foi calculada utilizando-se a Equação:

$$\text{PVA} = \frac{\text{TPVA} \cdot x}{\Delta P}$$

(Eq. 6)

Onde,  $x$  é a espessura média do filme,  $\Delta P$  é a diferença de pressão de vapor do ambiente contendo cloreto de cálcio anidro (0% de UR) e solução saturada de NaCl (75% de UR).

#### **4.2.3.4 Solubilidade em água**

A solubilidade dos filmes produzidos em água foi verificada de acordo com a metodologia de GONTARD, GUILBERT e CUQ (1992). Cortaram-se as amostras dos filmes em corpos de prova de 2x2 cm, secou-os em estufa com circulação de ar a 70 °C por 3 h, foram anotadas as massas das amostras. Em seguida, as amostras foram colocadas em 50 mL de água destilada e fechadas com folha de alumínio. O material foi mantido em Shaker a 25 °C por 24 h a 180 rpm e anotou-se o peso final.

#### **4.2.3.5 Propriedades mecânicas de tração**

Os testes de tração foram realizados em um Texturômetro TA.XT2i (Stable Micro Systems - Inglaterra), acoplado de programa computacional Texture Expert 1.15 (Stable Micro Systems – Inglaterra). Amostras dos filmes (25 x 100 mm) foram tracionados a uma velocidade de 500 mm/min, partindo de uma separação inicial das garras de 50 mm. As propriedades mecânicas obtidas nesses testes foram a resistência máxima à tração (RMT), a elongação na ruptura (E) e o módulo de Young.

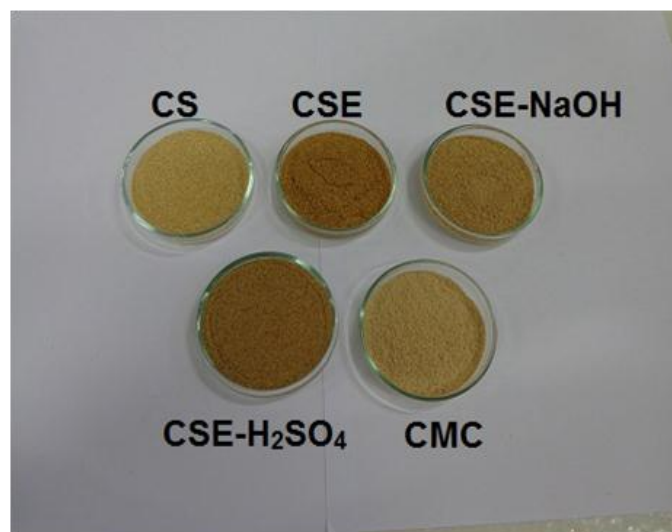
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Modificação das Fibras via extrusão reativa

O processamento das fibras por extrusão se mostrou rápido, prático, menos poluente e dispendioso quando comparado aos métodos convencionais de modificação de fibras. Todas as formulações extrusadas foram processadas sem nenhum problema ou obstrução da rosca, mesmo na amostra de CS extrusada apenas com água (CSE).

Na figura 7 está a imagem obtida da CS e das fibras modificadas após o processo de extrusão, lavagem, secagem e separação granulométrica.

**Figura 7:** Imagem obtidas da CS e das amostras extrusadas\*



CS- Casca de soja *in natura*; CSE- Casca de soja extrusada sem a presença de reagentes; CSE-NaOH- Casca de soja extrusada com NaOH; CSE-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>- Casca de soja extrusada com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; CMC- Celulose microcristalina. \*Imagens das fibras após o processo de extrusão, lavagem, secagem e separação granulométrica. Fonte: O próprio autor

## 5.1.1 Caracterização da casca de soja *in natura* e após modificação por extrusão reativa

### 5.1.1.1 Composição Centesimal

Na Tabela 4 encontram-se os resultados obtidos para composição centesimal da CS, assim como, alguns resultados citados na literatura para comparação.

**Tabela 4:** Composição centesimal da casca de soja *in natura*.

	Teor (%)			
	Neste trabalho	QUADROS et al. (2007)	ZAMBOM et al. (2001)	DA SILVA et al. (2004)
Carboidratos	12,41	—	—	—
Fibra Alimentar	35,01	30,44	42,76	—
Total				
Fibra Alimentar solúvel	1,18	—	—	—
Fibra Alimentar Insolúvel	33,83	—	—	—
Celulose	31,19	—	—	—
Hemiceluloses	2,28	—	—	—
Lignina Insolúvel	1,54	—	8,20	3,21
Lipídios	13,90	—	—	—
Proteínas	27,34	15,69	9,90	13,78
Cinzas	4,32	5,75	4,47	5,86
Umidade (105 °C)	7,02	—	—	—

— Componentes não analisados pelos autores citados.

O componente em maior concentração na casca de soja foram as fibras totais, das quais 31,19% corresponderam à celulose (Tabela 4), objeto de estudo deste trabalho, e que foi extraída na forma de celulose microcristalina.

Quando os valores encontrados neste trabalho foram comparados com os citados na literatura, o teor de proteínas (27,34%) foi maior que os teores observados por outros autores, enquanto que o teor de cinzas (4,32%) esteve próximo ao observado por outros autores (Tabela 4).

A composição da CS pode sofrer variação em função dos processos de obtenção, que podem ser alterados conforme a variedade e condições de cultivo da soja, região, época e tipo de colheita, regulação das colheitadeiras, quantidade de resíduos de limpeza e também com os critérios usados para misturar cascas oriundas do processo de extração do óleo (QUADROS et al., 2007), por isso podem ser observadas diferenças na composição de cascas de soja oriundas de fontes diferentes.

A conversão de biomassa lignocelulósica para materiais celulósicos implica na liberação da celulose a partir deste complexo, isto pode ser descrito como desestruturação da parede celular, incluindo a conexão entre carboidratos e lignina, assim como a despolimerização e solubilização das hemiceluloses. Na Tabela 5 estão apresentados os teores de celulose, hemicelulose e lignina da CS e da CMC. Pode-se perceber que o teor de celulose aumentou de 31,19 para 83,78%, mostrando que a produção da celulose via extrusão reativa foi efetiva. Adel et al. (2011) empregando casca de arroz com 30,98% de celulose produziu CMC após branqueamento e hidrólise ácida em meio aquoso com ácido sulfúrico e obteve produto com 72,32% de celulose, valor inferior ao observado para a CMC obtida neste trabalho por extrusão reativa.

**Tabela 5:** Teores de celulose, hemicelulose e lignina insolúvel das amostras CS e CMC.

Amostra	Teor (%)		
	Celulose	Hemicelulose	Lignina Insolúvel
CS	31,19 ± 2,16 <sup>b</sup>	2,28 ± 0,32 <sup>a</sup>	1,54 ± 0,06 <sup>a</sup>
CMC	83,78 ± 1,90 <sup>a</sup>	0,32 ± 0,12 <sup>b</sup>	1,51 ± 0,11 <sup>a</sup>

Média ± desvio padrão. Valores em letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa entre as amostras (Teste Tukey,  $p \leq 0,05$ ). CS- Casca de soja *in natura*; CMC- Celulose microcristalina. Fonte: o próprio autor

O teor de hemicelulose diminuiu significativamente após a extrusão reativa, de 2,28 para 0,32%, para CS e CMC, respectivamente. Os teores de lignina (Tabela 5) da CS e da CMC não diferiram significativamente, isto é, o teor de lignina se manteve estável, após a extrusão reativa. Possivelmente, isto pode ser explicado porque neste trabalho não foi analisada a lignina solúvel presente na CS, apenas a lignina insolúvel, que poderia ter se tornado insolúvel durante o processamento. Em um trabalho realizado por Flauzino Neto (2012) onde a CS foi tratada com NaOH (2%) e branqueada com tampão acetato e clorito de sódio, obteve-se após o tratamento químico um teor de lignina insolúvel de 3,67% e o de lignina solúvel foi reduzido a zero.

É importante destacar que a produção de um material rico em celulose a partir da casca de soja através da extrusão reativa diminuiu consideravelmente a quantidade de reagentes empregados quando comparado aos métodos convencionais de produção de celulose, assim como, gerou menos efluentes durante o processo de lavagem do material. Nos métodos convencionais de produção CMC, o passo do branqueamento requer uma reação com NaOH (10-15%) empregando-se uma razão de reagentes para material bruto de 5:1 à 10:1 em altas temperaturas (150-180 °C), seguido de hidrólise ácida, com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou HCl, aplicando-se a proporção de 10:1 de solução ácida para material branqueado (ADEL et al., 2011; IBRAHIM et al., 2013). A combinação de temperatura no interior da extrusora, somada à pressão criada na matriz através do parafuso, e a força de cisalhamento da rotação do parafuso favoreceram a reação entre a CS e os

reagentes (NaOH e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, separadamente) empregados neste trabalho, resultando em um menor volume de água necessário para a lavagem para a obtenção de CMC, além disso, a produção deste material via extrusão reativa consumiu um tempo inferior em comparação aos métodos convencionais.

### 5.1.1.2 Análise de Cor

Os resultados encontrados para análise de cor da CS e das amostras extrusadas estão expressos na Tabela 6.

**Tabela 6:** Resultados encontrados para análise de cor da CS e das amostras extrusadas

Amostra	L*	a*	b*	ΔE*
CS	56,28 ± 0,46 <sup>c</sup>	9,49 ± 0,01 <sup>a</sup>	23,42 ± 0,02 <sup>c</sup>	45,60 ± 0,39 <sup>a</sup>
CSE	60,12 ± 0,03 <sup>d</sup>	9,49 ± 0,01 <sup>a</sup>	28,30 ± 0,02 <sup>a</sup>	45,63 ± 0,03 <sup>a</sup>
CSE-NaOH	66,59 ± 0,15 <sup>b</sup>	9,03 ± 0,12 <sup>b</sup>	22,19 ± 0,12 <sup>d</sup>	36,61 ± 0,20 <sup>c</sup>
CSE-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	60,01 ± 0,08 <sup>d</sup>	8,80 ± 0,03 <sup>c</sup>	26,37 ± 0,03 <sup>b</sup>	44,06 ± 0,05 <sup>b</sup>
CMC	74,39 ± 0,01 <sup>a</sup>	7,02 ± 0,00 <sup>d</sup>	19,77 ± 0,01 <sup>e</sup>	28,90 ± 0,01 <sup>d</sup>

Médias ± desvio padrão. Valores em letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa entre as amostras (Teste de Tukey,  $p \leq 0,05$ ). CS- Casca de soja *in natura*; CSE- Casca de soja extrusada sem a presença de reagentes; CSE-NaOH- Casca de soja extrusada com NaOH; CSE-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>- Casca de soja extrusada com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; CMC- Celulose microcristalina. Fonte: O próprio autor.

Com base na escala CIELAB, verificou-se que a luminosidade aumentou significativamente (Teste de Tukey,  $p \leq 0,05$ ) em todas as amostras extrusadas, e a maior luminosidade foi obtida para a amostra CMC, indicando maior clareamento da amostra quando comparada com a CS. Em relação às tonalidades a\* e b\*, a amostra CMC foi a que apresentou os menores valores (Tabela 6), assim como para o ΔE\*.

### 5.1.1.3 Densidade Aparente

As fibras naturais apresentam como uma das características a baixa densidade, e a casca de soja, em especial, apresenta uma densidade baixa quando comparada às outras fontes de fibras (BLASI et al., 2000; RAMBO, 2006). Os valores encontrados para densidade aparente para as amostras encontram-se na Tabela 7.

**Tabela 7:** Densidade aparente da CS e das amostras extrusadas.

Amostra	Densidade aparente (g/cm <sup>3</sup> )
CS	0,670 ± 0,004 <sup>b</sup>
CSE	0,720 ± 0,009 <sup>a</sup>
CSE-NaOH	0,660 ± 0,013 <sup>b</sup>
CSE-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,650 ± 0,011 <sup>b</sup>
CMC	0,460 ± 0,003 <sup>c</sup>

Média ± desvio padrão. Valores em letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa entre as amostras (Teste Tukey,  $p \leq 0,05$ ). CS- Casca de soja *in natura*; CSE- Casca de soja extrusada sem a presença de reagentes; CSE-NaOH- Casca de soja extrusada com NaOH; CSE-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>- Casca de soja extrusada com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; CMC- Celulose microcristalina. Fonte: O próprio autor

A densidade aparente encontrada para CS neste trabalho foi de 0,67 g/cm<sup>3</sup> (Tabela 7). Blasi et al. (2000) relataram que a CS sem moagem apresentou densidade de 0,17 g/cm<sup>3</sup>, e que após o processo de redução das partículas este valor aumentou de 3,0 a 3,7 vezes, chegando-se a valores de 0,51 g/cm<sup>3</sup> para CS moída, portanto a diferença entre os valores encontrados neste trabalho em comparação a outros autores pode se dar devido à diferença no tamanho das partículas utilizadas.

Ao comparar as médias obtidas neste trabalho através do teste de Tukey ( $p \leq 0,05$ ), verificou-se que as amostras CSE-NaOH e CSE-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> não diferiram significativamente de CS (Tabela 7), enquanto a CSE e CMC diferiram, apresentando maior e menor densidade que a CS, respectivamente.

#### 5.1.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

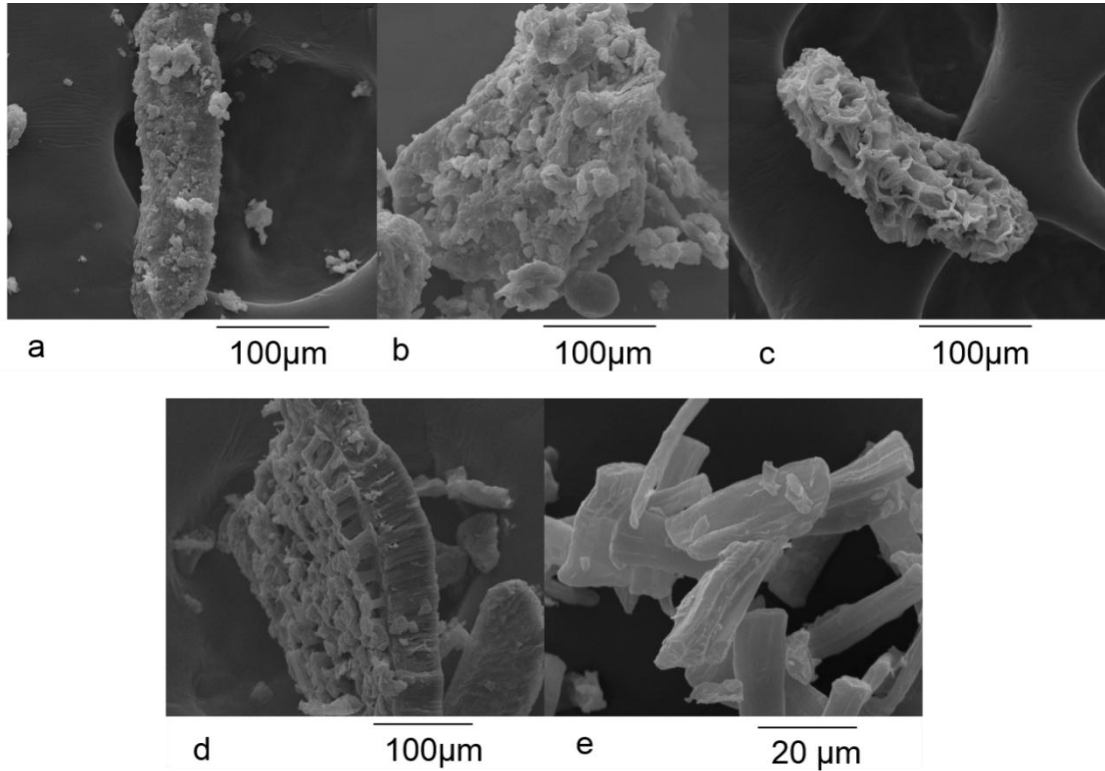
Através das micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (Figura 8) foi possível estudar a morfologia da CS e das amostras modificadas por extrusão reativa.

Na micrografia obtida de CS (Figura 8a) verificou-se a morfologia superficial do feixe fibroso da CS, composto dentre outros componentes, por uma matriz compacta de celulose, hemicelulose e lignina, além de ceras, pectinas, lipídios, proteínas e algumas impurezas. Na amostra CSE, extrusada sem os reagentes (Figura 8b), observou-se que houve uma desestruturação dos componentes presentes na CS, causada pelas condições proporcionadas pela extrusão.

Na amostra CSE-NaOH (Figura 8c) pode-se perceber uma desestruturação mais acentuada do que na amostra CSE, causada pela extrusão na presença do reagente alcalino, que extrai a hemicelulose e lignina das fibras, modificando a sua estrutura (TITA et al., 2002). Segundo Rosa (2012), a estrutura celulósica da CS se apresenta estratificada em várias camadas, com cutícula, epiderme (células paliçádicas), hipoderme (células em ampulheta) e células parenquimatosas. Na amostra CSE-NaOH, pode-se observar que houve alteração da morfologia da fibra, com desestruturação das camadas mais externas, deixando o material mais susceptível ao ataque ácido.

Na amostra CSE-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Figura 8d), a extrusão reativa na presença de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> promoveu a desestruturação da CS, principalmente das regiões mais externas, expondo a estrutura interna da parede celular.

**Figura 8:** Micrografias eletrônicas de varredura (MEV) da CS e das amostras modificadas por extrusão reativa: (a) CS; (b) CSE; (c) CSE-NaOH; (d) CSE-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (e) CMC.



Fonte: O próprio autor

Na amostra CMC (Figura 8e), pode-se verificar que através da combinação dos tratamentos alcalino e ácido, em duas etapas de extrusão, foi possível a obtenção da CMC a partir de CS. A morfologia da CMC obtida neste trabalho foi similar à observada por outros autores (ADEL et al., 2011; FLAUZINO NETO, 2013; LEPPÄNEN et al., 2009; ROSA, 2012), apresentando-se com o formato de fibras curtas e cilíndricas, com diâmetros na escala micrométrica, e aspecto homogêneo. De acordo com Johar et al. (2012), apenas o tratamento alcalino não é eficiente para obtenção de cristais, mas, quando somado a hidrólise ácida, com ácido sulfúrico, ocorre a clivagem das regiões amorfas das microfibrilas de celulose, reduzindo o tamanho das partículas, e obtendo-se materiais de elevada cristalinidade.

### 5.1.1.5 Difração de Raios- X (DRX)

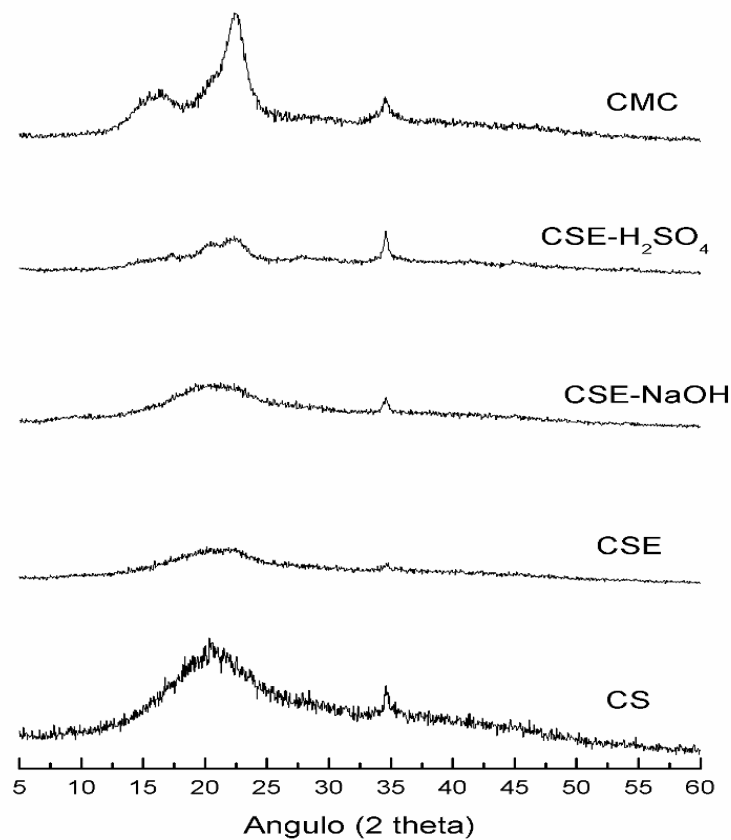
Na Figura 9 estão apresentados os difratogramas das amostras de casca de soja *in natura* e extrusadas. O índice de cristalinidade (IC) das amostras, e os principais picos observados nos difratogramas estão apresentados na Tabela 8.

A amostra de CS, com IC de 33% (Tabela 8), apresentou picos em  $2\theta = 20,6$  e  $34,7^\circ$ , característicos da celulose nativa ou celulose tipo I (FORD et al., 2010). Flauzino Neto et al. (2013) relataram a predominância da celulose tipo I nas cascas de soja, com índice de cristalinidade de 26,3% para este resíduo.

A amostra CSE, extrusada nas mesmas condições que as demais amostras, mas sem a presença de reagentes, apresentou um decréscimo no IC quando comparada à amostra de CS (Tabela 8), possivelmente, o processo de extrusão, mesmo na ausência de reagentes, propiciou uma desestruturação do complexo celulose-hemicelulose-lignina, podendo ter levado à perda da organização de algumas frações de celulose cristalina. Esta amostra apresentou os mesmos picos em  $2\theta = 20,6$  e  $34,7^\circ$ , característicos da celulose nativa.

A amostra CSE-NaOH, extrusada na presença de NaOH, também apresentou um menor IC quando comparada à CS (Tabela 8). O tratamento da celulose com NaOH é chamado de mercerização, e dentre as consequências, está a conversão da celulose tipo I em celulose tipo II, além do decréscimo da cristalinidade mas, para que isto pudesse ocorrer no processo de extrusão reativa aqui aplicado seria necessárias condições mais drásticas de tratamento como o aumento na concentração do reagente NaOH (FORD et al., 2010). Pode-se observar que esta amostra apresentou os mesmos picos em  $2\theta = 20,6$  e  $34,7^\circ$  característicos da celulose nativa tipo I.

**Figura 9:** Difratogramas da CS e das amostras modificadas por extrusão reativa.



CS- Casca de soja *in natura*; CSE- Casca de soja extrusada sem a presença de reagentes; CSE-NaOH- Casca de soja extrusada com NaOH; CSE-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>- Casca de soja extrusada com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; CMC- Celulose microcristalina. Fonte: O próprio autor

A amostra extrusada em uma única etapa com ácido (CSE-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) apresentou um maior IC que a CS (Tabela 8). Além dos picos em  $2\theta = 20,6$  e  $34,7^\circ$ , outros picos apareceram em  $17,3$  e  $22,4^\circ$ , todos também característicos da celulose tipo I. De acordo com Adel et al. (2010), a reação de materiais lignocelulósicos com ácidos minerais leva à clivagem de ligações glicosídicas em regiões acessíveis das moléculas de hemicelulose e celulose, especialmente nas regiões amorfas da celulose, o que eleva o IC das amostras submetidas à hidrólise ácida.

Na amostra CMC o IC foi de 70% (Tabela 8), e os picos observados se localizaram em  $2\theta = 16,6$ ;  $22,4$  e  $34,7^\circ$ , característicos da celulose tipo I. Vários autores relatam a prevalência da celulose tipo I em amostras de CMC obtidas a

partir de diferentes resíduos da agroindústria após branqueamento com NaOH e hidrólise ácida (EL-SAKHAWY; HASSAN 2007; ADEL et al., 2011; MOHAMED-HAAFIZ et al., 2013).

**Tabela 8:** Índices de cristalinidade (IC) e principais picos da CS e das amostras modificadas por extrusão reativa.

Amostra	IC (%)	Principais picos - $2\theta$ (°)
CS	33	20,6; 34,7
CSE	22	20,6; 34,7
CSE-NaOH	25	20,6; 34,7
CSE-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	39	17,3; 20,6; 22,4; 34,7
CMC	70	16,6; 20,6; 34,7

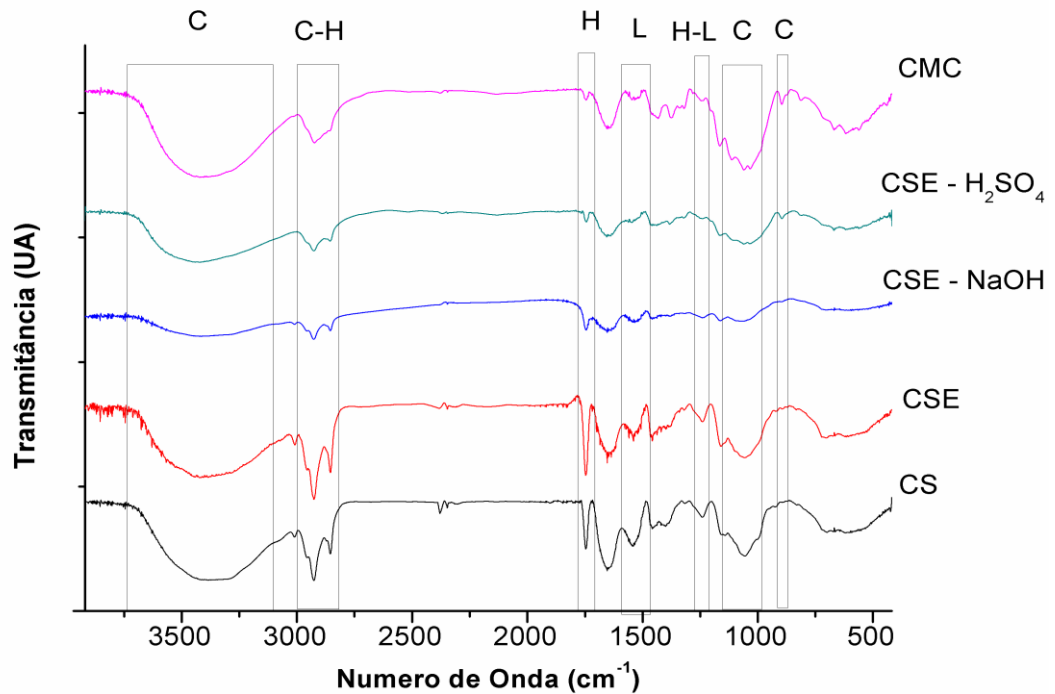
CS- Casca de soja *in natura*; CSE- Casca de soja extrusada sem a presença de reagentes; CSE-NaOH- Casca de soja extrusada com NaOH; CSE-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>- Casca de soja extrusada com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; CMC- Celulose microcristalina. Fonte: O próprio autor

Quando se compara o IC da amostra de CMC produzida por extrusão reativa neste trabalho com o IC de CMC obtidas a partir de resíduos da agroindústria, empregando-se branqueamento seguido de hidrólise ácida, pelo método convencional e com uma elevada geração de efluentes, em alguns casos, os IC deste trabalho foram maiores, e em outros menores. Leppanen et al. (2009) obtiveram valores de IC entre 54 e 65% para CMC obtida a partir de linter de algodão, polpa de madeira ou fibras de linho. El-Sakhawy e Hassan (2007) produziram CMC a partir de diferentes resíduos da agroindústria (palha de arroz, algodão e bagaço da indústria do papel) com IC entre 75 e 77%. Ibrahim et al. (2013), estudando a produção de CMC a partir do resíduo da bananeira e da palha do arroz obtiveram índices de cristalinidade entre 60,0 e 82,4%. Adel et al. (2011) produziram CMC a partir de cascas de arroz e feijão IC entre 82 e 92% e Mohamed-Haafiz et al. (2013) produziram CMC a partir do resíduo resultante da extração do óleo de palma com IC entre 80 e 87%.

### 5.1.1.6 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

Na Figura 10 estão apresentados os espectros de FT-IR da CS e das amostras extrusadas. Dentre as bandas características da celulose, podem ser destacadas aquelas em 3645 a 3200  $\text{cm}^{-1}$  (estiramento OH), 894 e 1019  $\text{cm}^{-1}$  (ligações  $\alpha$ -glicosídicas) e 1156 e 1163  $\text{cm}^{-1}$  (vibração C-H). Para hemicelulose, banda característica em 1734  $\text{cm}^{-1}$  (estiramento C=O de cetona ou éster). Para a lignina, as bandas estão entre: 1111 e 1325  $\text{cm}^{-1}$  (OH fenólicos de grupos siringila e guaiacila, e vibrações de valência assimétrica de anéis aromáticos), 1506-1514  $\text{cm}^{-1}$  (estiramento do anel aromático), 1593-1604  $\text{cm}^{-1}$  (vibrações dos anéis aromáticos) e 1705-1720  $\text{cm}^{-1}$  (grupamentos carbonila e carboxila). Existem, ainda, algumas bandas em comum entre estas moléculas: em 2912  $\text{cm}^{-1}$  (estiramento das ligações C-H) para celulose e hemicelulose; em 1240  $\text{cm}^{-1}$  (grupos acetil) para lignina e a hemicelulose; em 1734  $\text{cm}^{-1}$  (estiramento C=O) para hemicelulose e grupamentos carboxílicos de ácidos ferúlico e p-cumáricos da lignina (GONZAGA, 2014; GURGEL, 2007; HAAFIZ et al., 2013; LEMOS, 2008; ROSA, 2012; SOUZA, 2013).

**Figura 10:** Espectros de FT-IR da CS e das amostras modificadas por extrusão reativa



C= Bandas características de celulose; H = Bandas características de hemicelulose; L = Bandas características de lignina. CS- Casca de soja *in natura*; CSE- Casca de soja extrusada sem a presença de reagentes; CSE-NaOH- Casca de soja extrusada com NaOH; CSE-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>- Casca de soja extrusada com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; CMC- Celulose microcristalina. Fonte: O próprio autor.

Observou-se no espectro de FT-IR da CS (Figura 10) todas as bandas características para celulose, hemicelulose e lignina; assim como uma banda associada com a ângulo de flexão das moléculas de água observada a 1650 cm<sup>-1</sup>, sendo mais intensa para as amostras CS e CSE. De acordo com Abraham et al. (2011), a água adsorvida nas moléculas de celulose é muito difícil de eliminar devida as interações que ocorre entre esses dois compostos. Sun et al. (2004) relataram que a banda em 1650 cm<sup>-1</sup> pode estar relacionada com a água, porém, também pode ser atribuída a ligação C=C do anel aromático da lignina, isto poderia justificar a menor intensidade desta banda nas amostras CSE-NaOH, CSE-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e CMC.

Para a amostra CSE, em comparação com a CS, não foram verificadas diferenças no espectro de FT-IR, desta maneira constatou-se que apenas a extrusão com H<sub>2</sub>O, sem a presença de reagentes, não foi capaz de remover a hemicelulose e a lignina da CS (Figura 10).

Na amostra CSE-NaOH (Figura 10), quando comparada à CS, observou-se uma diminuição na intensidade de todas as bandas, principalmente aquelas associadas a hemicelulose e lignina, e também na região entre 3645 a 3200 cm<sup>-1</sup> (estiramento OH), associada as ligações com hidrogênio na celulose. Resultado similar foi relatado por Adel et al. (2011), que produziram CMC a partir das cascas de arroz e feijão, e que justificaram a diminuição nas intensidades das bandas nesta região como sendo devida a degradação de ligações de hidrogênio durante o processo de hidrólise das cadeias de celulose. Nesta amostra (CSE-NaOH), também podemos notar a ausência de bandas entre 1111 e 1377 cm<sup>-1</sup>, referente a OH fenólicos de grupos siringila e guaiacila, e vibrações de valência assimétrica de anéis aromáticos, isto também foi observado por Gurgel (2007), em bagaço de cana-de-açúcar tratado com NaOH, que justificou a ausência destas bandas à retirada de parte da lignina das amostras.

A extrusão reativa com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (amostra CSE-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) não levou ao decréscimo das bandas entre 3645 a 3200 cm<sup>-1</sup> (estiramento de OH), e além disso, o tratamento ácido não diminuiu as bandas referentes à lignina (1111 e 1377 cm<sup>-1</sup>) na mesma extensão do ocorrido com a amostra CSE-NaOH. Nesta amostra (CSE-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) verificou-se um decréscimo da banda em 1734 cm<sup>-1</sup>, característica da hemicelulose, que também foi notada por Haafiz et al. (2013) em seu trabalho de obtenção de CMC a partir do resíduo da extração de óleo de palma.

Na amostra CMC pode-se verificar que a extrusão reativa em duas etapas sequenciais, com NaOH e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, levou a um aumento da intensidade das bandas características da celulose em comparação com as outras amostras, principalmente entre 894 e 1019 cm<sup>-1</sup> (ligações α-glicosídicas) e 1156 e 1163 cm<sup>-1</sup> (vibração C-H).

Comparando-se a CMC com a CS, observou-se diminuições das bandas características para hemicelulose e lignina (Figura 10), indicativo de que houve redução destes compostos na CMC. Segundo Ciolacu, Ciolacu e Popa (2011), em um estudo realizado sobre a cristalinidade de celulose comercial e amorfa através de FT-IR relata que a banda em  $2900\text{ cm}^{-1}$  tem a sua intensidade diminuída na CMC, assim como, as bandas entre  $1500\text{-}899\text{ cm}^{-1}$  tiveram as suas intensidades aumentadas, refletindo assim um aumento no índice de cristalinidade das amostras. Neste trabalho, observou-se tanto um decréscimo na banda de  $2900\text{ cm}^{-1}$ , quanto um aumento na de  $899\text{ cm}^{-1}$ , quando compara-se a CMC com a CS.

#### **5.1.1.7 Análise termogravimétrica (TGA)**

A análise termogravimétrica (TGA) é considerada a melhor ferramenta para investigar a estabilidade térmica de materiais a base de celulose. O estudo da estabilidade de fibras naturais é importante para avaliar o seu potencial de uso em biocompósitos, pois a maioria dos termoplásticos são processados entre  $150$  e  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  (DE CAUX, 2009; JOHAR; AHMADA; DUFRESNE, 2012). As curvas de TGA e DTGA para as amostras CS, CSE, CSE-NaOH, CSE-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e CMC estão apresentadas nas figuras 11, 12, 13, 14 e 15, respectivamente.

Em todas as amostras, CS, CSE, CSE-NaOH, CSE-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e CMC (Figuras 11-15) pode-se observar que houve perda de massa (<10%) em temperaturas entre  $50\text{-}100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , que pode ser associada à evaporação de água e outros componentes de baixo peso molecular que compõem estas amostras (DE CAUX, 2009; HAAFIZ et al., 2013; DOS SANTOS, 2013; JOHAR; AHMAD; DUFRESNE, 2012). Na Tabela 9 encontram-se os parâmetros da TGA para as amostras.

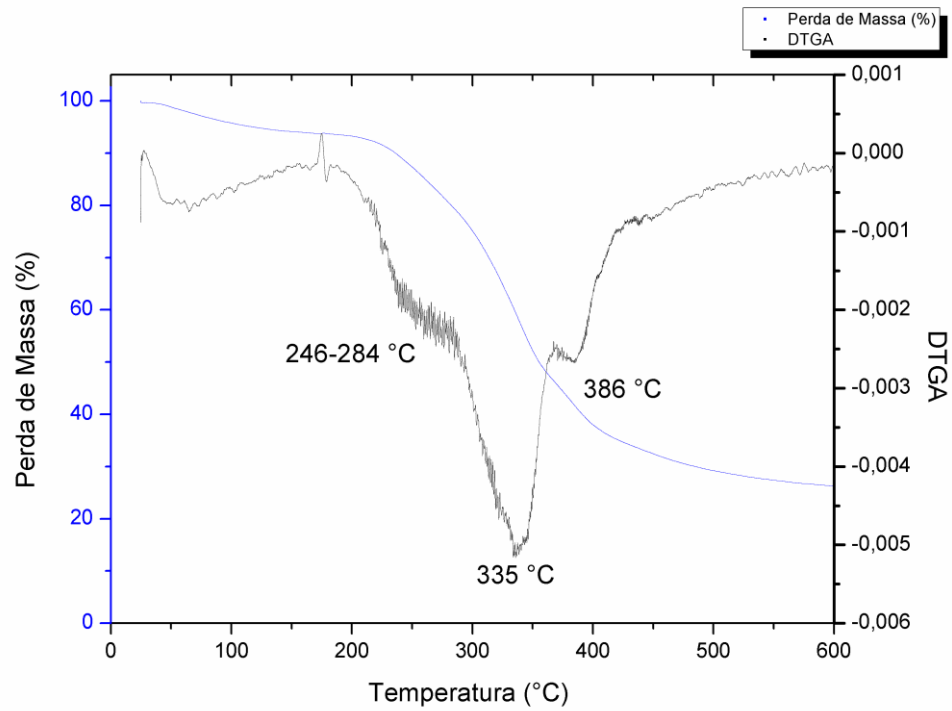
**Tabela 9:** Parâmetros da análise termogravimétrica (TGA) da CS e das amostras modificadas por extrusão reativa.

Amostra	Parâmetros da TGA <sup>a</sup>	
	T <sub>10%</sub> (°C)	T <sub>máx</sub> (°C)
CS	229	335
CSE	231	337
CSE-NaOH	250	365
CSE-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	238	326
CMC	250	362

<sup>a</sup>T<sub>10%</sub> = temperaturas em que 10% da massa das amostras foi perdida. CS- Casca de soja *in natura*; CSE- Casca de soja extrusada sem a presença de reagentes; CSE-NaOH- Casca de soja extrusada com NaOH; CSE-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>- Casca de soja extrusada com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; CMC- Celulose microcristalina. Fonte: O próprio autor.

A amostra CS (Figura 11) apresentou um ombro de pirólise entre 246 e 284 °C, e dois picos em 335 °C e 386 °C, que foram associados às decomposições de hemicelulose, celulose e lignina, respectivamente. Flauzino Neto et al. (2013) em seu estudo com CS encontrou a temperatura de 327 °C para a pirólise da celulose, sendo bem próximo ao valor encontrado neste trabalho para este resíduo.

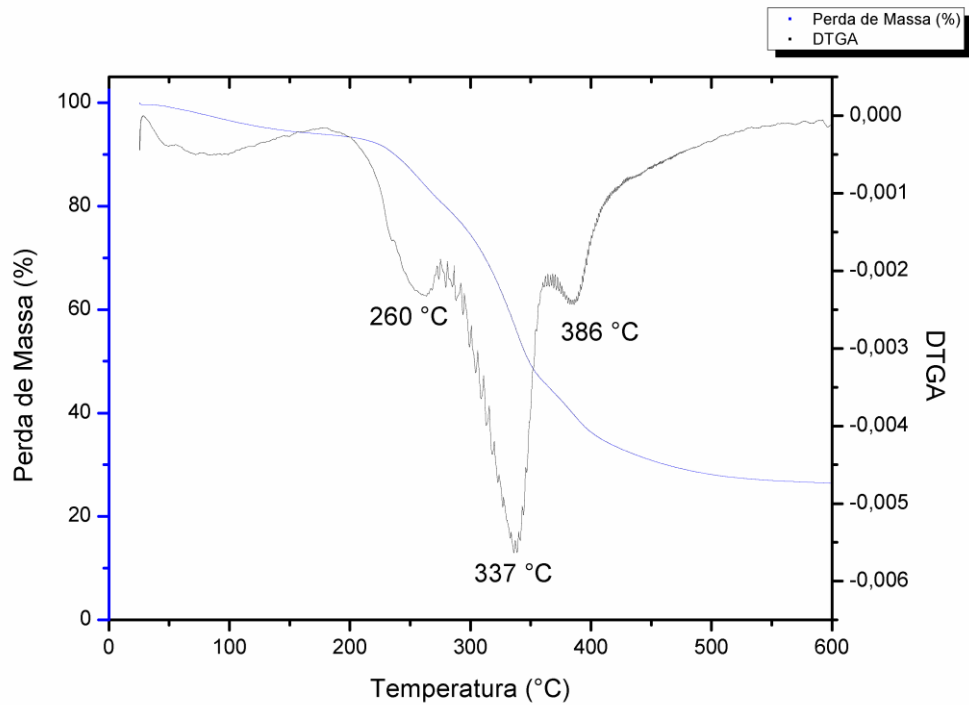
**Figura 11:** Curvas de TGA e DTGA da amostra CS



CS- Casca de soja *in natura*. Fonte: O próprio autor.

A amostra CSE (Figura 12) também apresentou os picos associados a hemicelulose, celulose e lignina em 260, 337 e 386 °C, respectivamente. Desta forma foi demonstrado que apenas a extrusão, sem a presença de reagente, não é capaz de remover hemicelulose e lignina da CS.

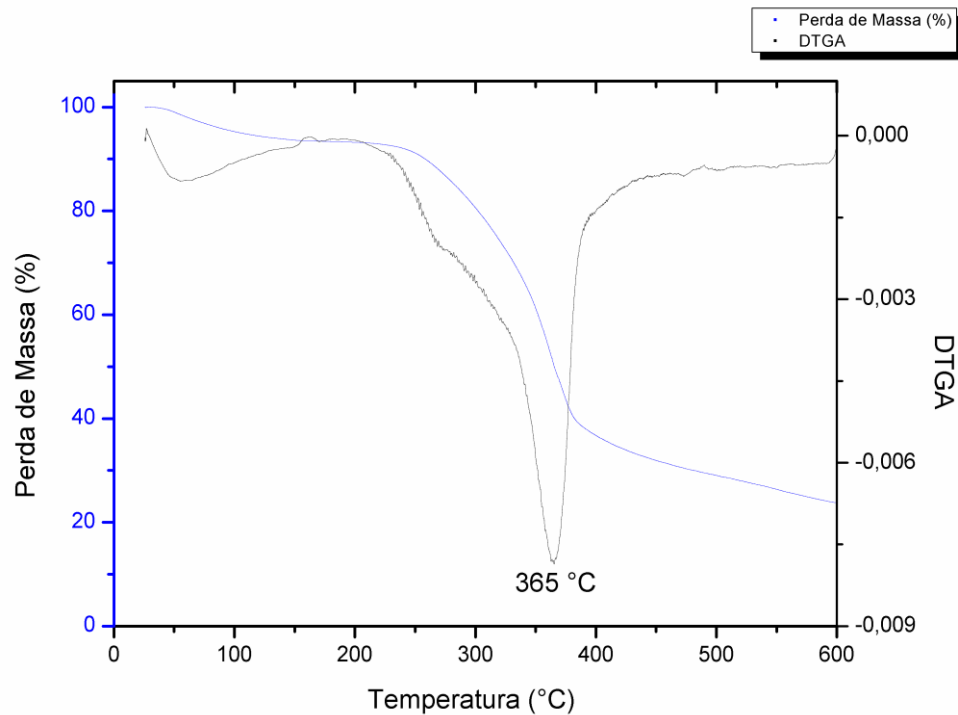
**Figura 12:** Curvas de TGA e DTGA da amostra CSE



CSE- Casca de soja extrusada sem a presença de reagentes. Fonte: O próprio autor.

A amostra CSE-NaOH (Figura 13) apresentou um pico de máxima degradação em 365 °C, que foi associado a pirólise de celulose, também foi verificado um aumento da estabilidade térmica desta amostra quando se compararam as  $T_{10}$  (Tabela 9) da CSE-NaOH, em 250 °C, com das amostras CS e CSE, 229 e 231 °C, respectivamente. Karnitz Junior (2007) verificou-se um aumento da estabilidade térmica do bagaço de cana-de-açúcar tratado com NaOH, o autor cita que este aumento de estabilidade ocorre devido à retirada de hemicelulose e lignina. Gurgel (2007) em seu estudo de modificação química de celulose e bagaço de cana-de-açúcar também destaca o aumento de estabilidade térmica após tratamento dos resíduos com NaOH.

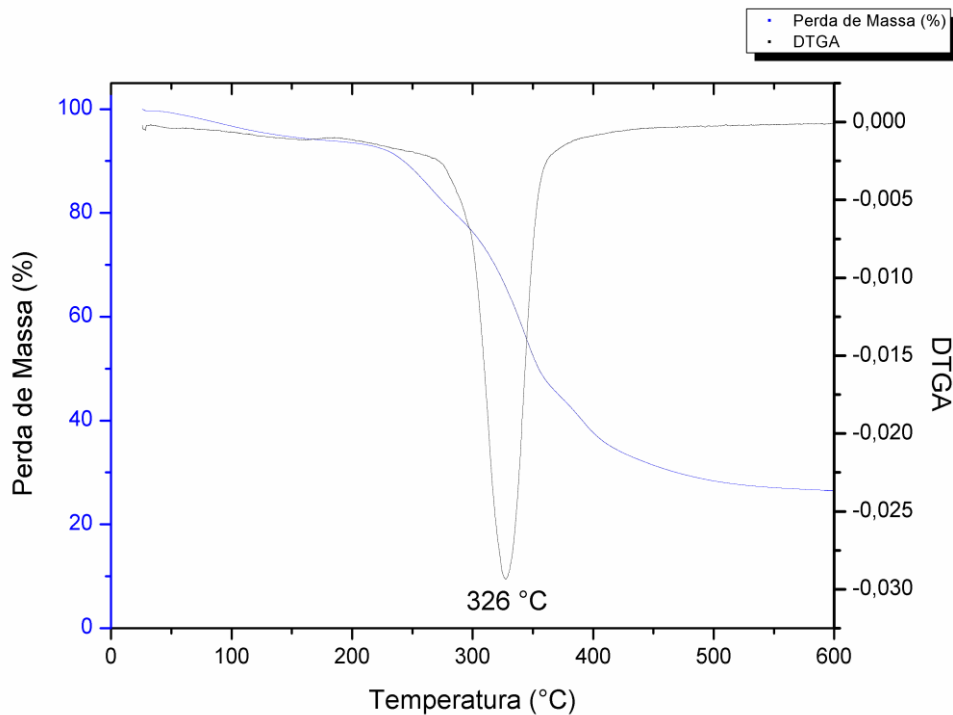
**Figura 13:** Curvas de TGA e DTGA da amostra CSE-NaOH



CSE-NaOH- Casca de soja extrusada com NaOH. Fonte: O próprio autor.

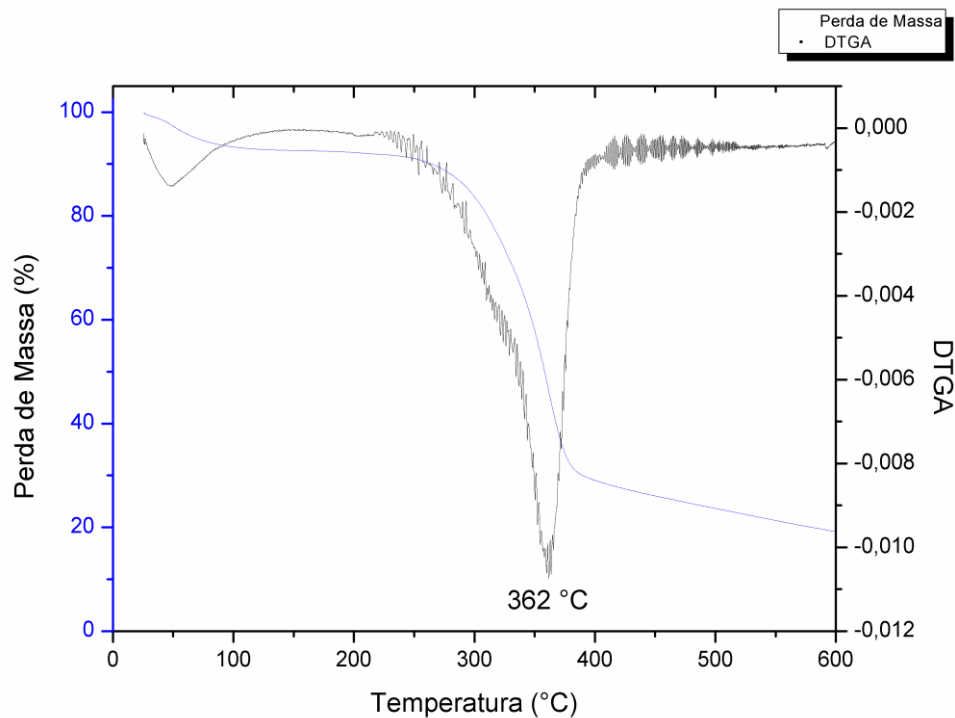
A amostra CSE-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Figura 14) apresentou pico em 326 °C, e ao se comparar as T<sub>10</sub> (Tabela 9) com as amostras CSE-NaOH (250 °C) e CSE-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (238 °C), verifica-se que um decréscimo na estabilidade térmica na amostra extrusada com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Esta queda na estabilidade térmica pode ser justificada devido aos grupamentos sulfatos livres, no interior e nas superfícies da amostra extrusada com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, incorporados no processo de extrusão, que catalisaram a degradação da celulose por desidratação e despolimerização, quanto maior o número destes grupamentos na amostra, menos estável termicamente ela se torna (TEODORO et al., 2011; YANG; RAGAUSKAS, 2011). Esta queda também foi observada por alguns outros autores (JOHAR; AHMAD; DUFRESNE, 2012; ROSA, 2012; SANTOS, 2013).

**Figura 14:** Curvas de TGA e DTGA da amostra CSE-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>- Casca de soja extrusada com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Fonte: O próprio autor. ; CSE-

Na amostra CMC foi verificada a mesma estabilidade térmica da CSE-NaOH quando comparada as T<sub>10</sub> (Tabela 9), em 250 °C, sendo estas amostras as que apresentaram maior T<sub>10</sub>, este aumento pode ser justificado devida a remoção total ou parcial de hemicelulose e lignina presente nestas amostras. Na curva de TGA para CMC (Figura 16) observa-se um pico de máxima degradação em 362 °C, na literatura encontram-se alguns trabalhos com a temperatura de degradação térmica da celulose bem próximos ao observado para a CMC. Alvarez e Vázquez (2004) obtiveram um pico de máxima degradação em 360 °C para a degradação da celulose em fibras de sisal; Rosa (2012) observou picos de máxima degradação para CMC comercial de 370 °C. Na literatura também se encontram vários trabalhos que relatam a faixa de temperatura para degradação de celulose determinada por TGA entre 300 e 400 °C (ADEL et al., 2011; FLAUZINO NETO et al., 2013; HAAFIZ et al., 2013; SEEFELDT, 2012; TEODORO et al., 2011; YANG; RAGAUSKAS, 2011).

**Figura 15:** Curvas de TGA e DTGA da amostra CMC

CMC-

Celulose microcristalina. Fonte: O próprio autor.

Segundo Yang et al. (2007) muitas diferenças de comportamento para a pirólise de hemicelulose, celulose e lignina são encontradas e são justificadas devida a estrutura molecular de cada uma delas. A hemicelulose inicia sua decomposição térmica principalmente entre 220 e 315 °C, sendo maior em 268 °C. A celulose decompõe entre 315 e 400 °C e a lignina é a mais difícil dos três a se decompor totalmente podendo ser a partir da temperatura ambiente até 900 °C. Assim, as amostras que apresentam um maior teor de celulose possuem uma maior estabilidade térmica.

#### 5.1.1.8 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)-<sup>13</sup>C/CP-MAS

Na ressonância magnética nuclear (RMN) para carbono <sup>13</sup>C/CP-MAS a celulose apresenta deslocamentos nos 6 carbonos, em 98-110 ppm (deslocamento químico no C1), ligado a dois oxigênios, sendo este o de maior

deslocamento; em 80-90 ppm (deslocamento químico no C4), este carbono o responsável pela ligação 1,4- $\alpha$ -glicosídica; em 89 ppm encontra-se o sinal de deslocamento que indica uma região de maior cristalinidade e, em 84,7 ppm, o deslocamento de menor cristalinidade. Os deslocamentos entre 70 e 80 ppm são atribuídos aos C2, C3 e C5, por serem carbonos secundários ligados a OH<sup>-</sup> e -CH. O C6 possui o menor deslocamento, por ser um carbono primário ligado a uma hidroxila e ao único -CH<sub>2</sub> presente na celulose, aparecendo entre 60-70 ppm, e em 65 ppm para regiões de maior cristalinidade e em 63 ppm nas de menor (DA SILVA FILHO, 2008; MARTINS et al., 2006; SUN et al., 2005).

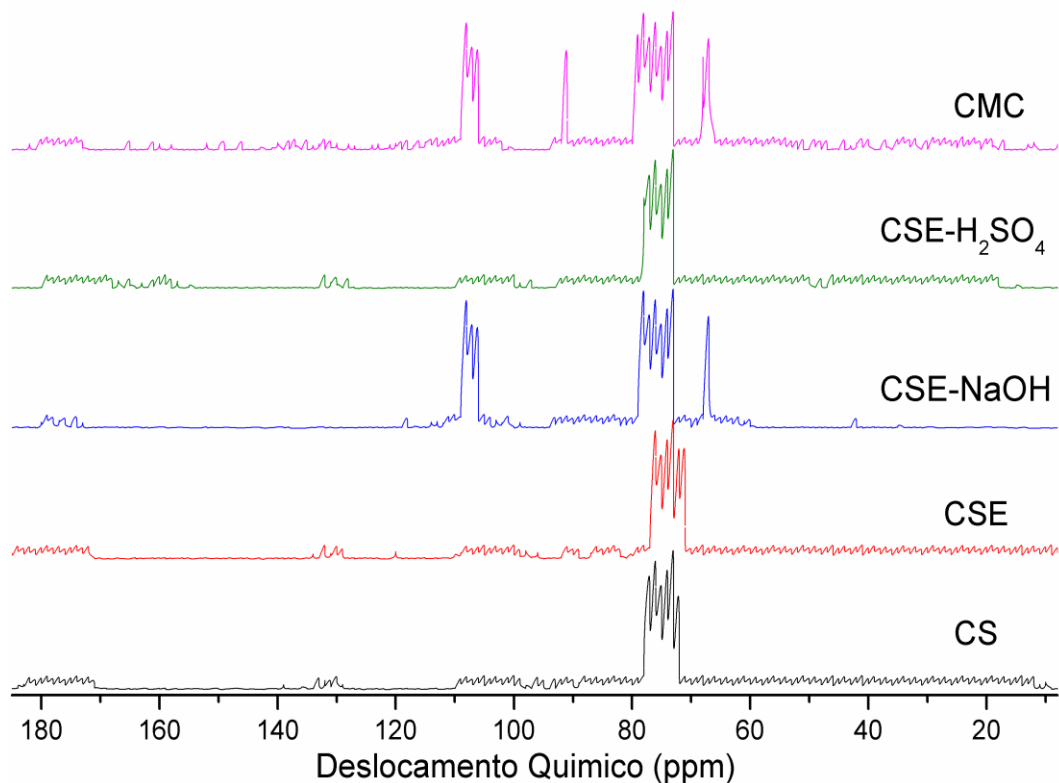
A hemicelulose é um grupo heterogêneo de hidrocarbonetos poliméricos, alguns autores relatam que os sinais de deslocamento químico para ela estão em: 59,6, 97,5 e 176 ppm devido à presença do ácido glucurônico; 62,8, 72,2-76,3 ppm correspondendo ao xilopiranosil, entretanto, os sinais entre 72-75 ppm (C2 e C3), podem se sobrepor com os sinais de celulose fortes; e entre 71,2-72,1 e 101,1 ppm para galactopiranosil (MARTINS et al., 2006; MEGIATTO JUNIOR, 2006; SALIBA et al., 2001; STERK et al., 1987). O sinal em 82,3 ppm está relacionado com o C4 de xilanos, bem como outras hemiceluloses (LARSSON et al., 1997).

Alguns sinais de deslocamento químico são associados à molécula de lignina, estes são: 54 e 56 ppm, devidos à ligação OCH<sub>3</sub>; 120 e 135 ppm, correspondentes à presença dos aromáticos guaiacila, p-cumárico e siringila; 171,8 ppm para o grupamento OC=O alifático; e 172,6 e 174,4 ppm para -COOH (DA SILVA FILHO, 2008).

Os espectros de RMN <sup>13</sup>C/CP-MAS das amostras estão apresentados na Figura 14. O espectro para a CS (Figura 14) apresenta sinais de deslocamento típicos de fibras que contêm celulose, hemicelulose e lignina. Foram observados sinais em 105 (deslocamento químico no C1), 72 e 68 ppm (deslocamento químico nos C2, C3 e C5) que podem ser atribuídos à celulose, assim como, sinais entre 10 e 30 ppm, próximos de 53 ppm (deslocamento químico no OCH<sub>3</sub>), 120-130 ppm (deslocamento químico em aromáticos) e 175 ppm (deslocamento químico no -COOH), atribuídos à lignina.

Ao comparar as amostras CS e CSE (Figura 16) verificou-se que não houve mudanças nos sinais observados nos espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  /CP-MAS, indicando que a extrusão sem a presença de reagentes não foi capaz de retirar hemicelulose e lignina de forma eficiente.

**Figura 16:** Espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  /CP-MAS da CS e das amostras modificadas por extrusão reativa



CS- Casca de soja *in natura*; CSE- Casca de soja extrusada sem a presença de reagentes; CSE-NaOH- Casca de soja extrusada com NaOH; CSE-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>- Casca de soja extrusada com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; CMC- Celulose microcristalina. Fonte: O próprio autor.

A amostra CSE-NaOH (Figura 16) apresentou perfil de celulose vegetal com mistura de arranjos cristalinos de celulose I $\alpha$  e I $\beta$ , com deslocamentos químicos em 105 (deslocamento químico no C1) e 65,3 ppm (deslocamento químico no C6), e em aproximadamente 83 ppm (deslocamento químico no C4) para celulose amorfa. O desaparecimento do sinal em 176 ppm (deslocamento químico para -COOH) pode ser um indicativo de que houve a retirada, de pelo menos uma parte da hemicelulose. Segundo Maheswari et al. (2012), que estudaram a extração

de microfibrilas de celulose a partir da fibra do coco empregando vários reagentes, dentre eles o NaOH, o desaparecimento do sinal em 176 ppm (deslocamento químico para -COOH) no espectro de RMN  $^{13}\text{C}/\text{CP-MAS}$  pode ser um indício da retirada de hemicelulose, ou pelo menos parte dela.

Ainda na amostra CSE-NaOH (Figura 16), houve o desaparecimento de alguns sinais característicos da lignina entre 10 e 30 ppm, entre 120 e 130 ppm (deslocamento químico em aromáticos), que provavelmente foi retirada em alguma extensão, mas, preservando alguns sinais entre 173 e 183 ppm (deslocamento químico para -COOH), que pode ser associados à lignina residual, presente nesta amostra. As amostras CSE-NaOH e CMC apresentaram alguns sinais que não apareceram nas outras amostras, que são: entre 65-68 ppm e 105-107 ppm ambos característicos de celulose, os carbonos responsáveis por estes sinais de deslocamento são C6 e C1, respectivamente (MARTINS et al., 2006).

A amostra CSE-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Figura 16) apresentou os sinais característicos de celulose, hemicelulose e lignina, observados nas amostras CS e CSE, desta maneira verificou-se que apenas a hidrólise ácida ocorrida através da extrusão reativa não foi suficiente para remoção de hemicelulose e lignina.

A amostra CMC (Figura 16) foi a única que apresentou sinais típicos de materiais celulósicos cristalinos, na região de 89 ppm que correspondem ao deslocamento químico em C4 cristalinos, assim como também o deslocamento em C4 amorfo em 84,7 ppm, e também não se encontram a maioria dos sinais característicos de lignina, exceto entre 173 e 183 ppm (deslocamento químico em -COOH), que da mesma forma foi associado à lignina residual. Também não se encontram a maioria dos sinais característicos para hemicelulose, como os sinais desta molécula são muito próximos aos da celulose ainda pode haver hemicelulose e/ ou hemicelulose residual nesta amostra. Espectros semelhantes para CMC foram observado por Da Silva Filho (2008) e Maheswari et al. (2012). Através dos sinais observados para a CS e CMC, verificou-se que o processo de extrusão reativa empregado para obtenção de CMC a partir de CS foi considerado efetivo, pois, desapareceram a maioria dos sinais associados a lignina e a hemicelulose.

### 5.1.1.9 Isotermas de Sorção de Água

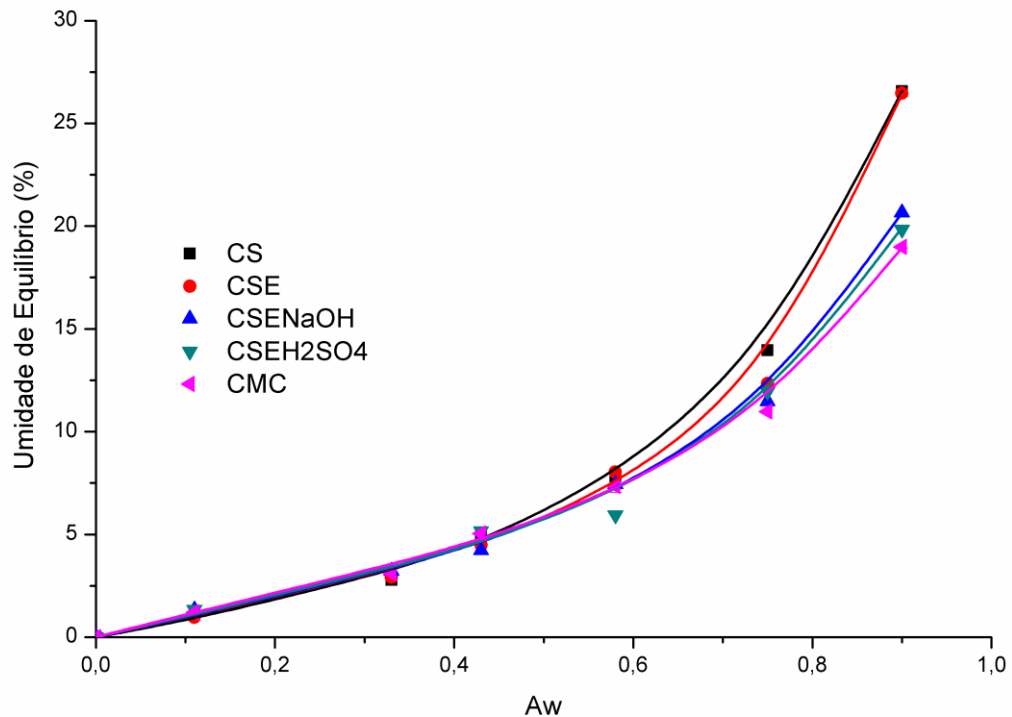
As isotermas de sorção se caracterizam por ilustrar a capacidade de sorção ou dessorção de água para o meio onde se encontra uma determinada amostra quando colocada em atmosferas de umidade relativa controlada, sob temperatura específica; a tendência desta amostra em sorver água do ambiente está relacionada com a sua higroscopicidade (AMBROS, 2013).

Os resultados encontrados para as isotermas de sorção das amostras neste trabalho encontram-se plotados na Figura 17. Houve um aumento da umidade de equilíbrio das amostras conforme se elevou a atividade de água ( $A_w$ ), isto também foi verificado por Wolf, Spiess e Jung (1984) trabalhando com celulose microcristalina comercial. Através das curvas obtidas nas isotermas de sorção foi possível observar  $A_w$  entre 0,11 e 0,58 todas as amostras tiveram umidades de equilíbrio muito próximas, e que entre 0,75 e 0,90 (Figura 17), a CMC apresentou umidades de equilíbrio menores que a CS.

O modelo de GAB se ajustou bem aos dados experimentais obtidos neste trabalho, e para todas as amostras foi obtido um coeficiente de determinação ( $R^2$ ) de 0,99 (Tabela 10).

Em relação ao valor de monocamada ( $M_0$ ) (Tabela 10), verificou-se que a extrusão diminuiu os valores de  $M_0$  em todas as amostras extrusadas, na presença ou não de reagentes. Quando se compara a CS com CMC, verificou-se a diminuição de 6,800 para 4,850% (Tabela 10). Wolf, Spiess e Jung (1984) obtiveram valor de 4,064% de  $M_0$  em amostra de CMC comercial. A  $M_0$  indica a quantidade máxima de água adsorvida por peso seco da amostra, que pode ser adsorvida em uma única camada, e é a medida de sítios de adsorção de água na amostra (ALMEIDA, 2010).

**Figura 17:** Isotermas de sorção de umidade da CS e das amostras modificadas por extrusão reativa. As linhas correspondem aos valores calculados pelo modelo de GAB.



CS- Casca de soja *in natura*; CSE- Casca de soja extrusada sem a presença de reagentes; CSE-NaOH- Casca de soja extrusada com NaOH; CSE-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>- Casca de soja extrusada com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; CMC- Celulose microcristalina. Fonte: O próprio autor.

O parâmetro C do modelo de GAB representa a energia de interação das moléculas de água adsorvidas na monocamada, e este valor aumentou após a extrusão da CS em todas as amostras (Tabela 10), sendo este valor maior para CMC, indicando uma maior força de ligação da água com os sítios de ligação primários da CMC (QUIRIJNS et al., 2005).

A energia de interação das moléculas adsorvidas nas multicamadas (K) não tem relação com a composição das amostras e os valores neste trabalho para esta constante estiveram abaixo de 1 (Tabela 10). De acordo com QUIRIJNS et al. (2005), valores maiores que 1 para a constante K do modelo de GAB são fisicamente inadequados, indicando uma sorção infinita.

**Tabela 10:** Parâmetros de ajuste do modelo de GAB e os coeficientes de correlação da CS e das amostras modificadas por extrusão reativa.

Amostra	C	K	M <sub>0</sub>	R <sup>2</sup>
CS	1,230	0,877	6,800	0,999
CSE	2,260	0,935	4,529	0,999
CSE-NaOH	2,280	0,874	4,930	0,990
CSE-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,500	0,869	4,810	0,990
CMC	2,780	0,854	4,850	0,990

CS- Casca de soja *in natura*; CSE- Casca de soja extrusada sem a presença de reagentes; CSE-NaOH- Casca de soja extrusada com NaOH; CSE-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>- Casca de soja extrusada com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; CMC- Celulose microcristalina. Fonte: O próprio autor.

#### 5.1.1.10 Cinéticas de Sorção de Água

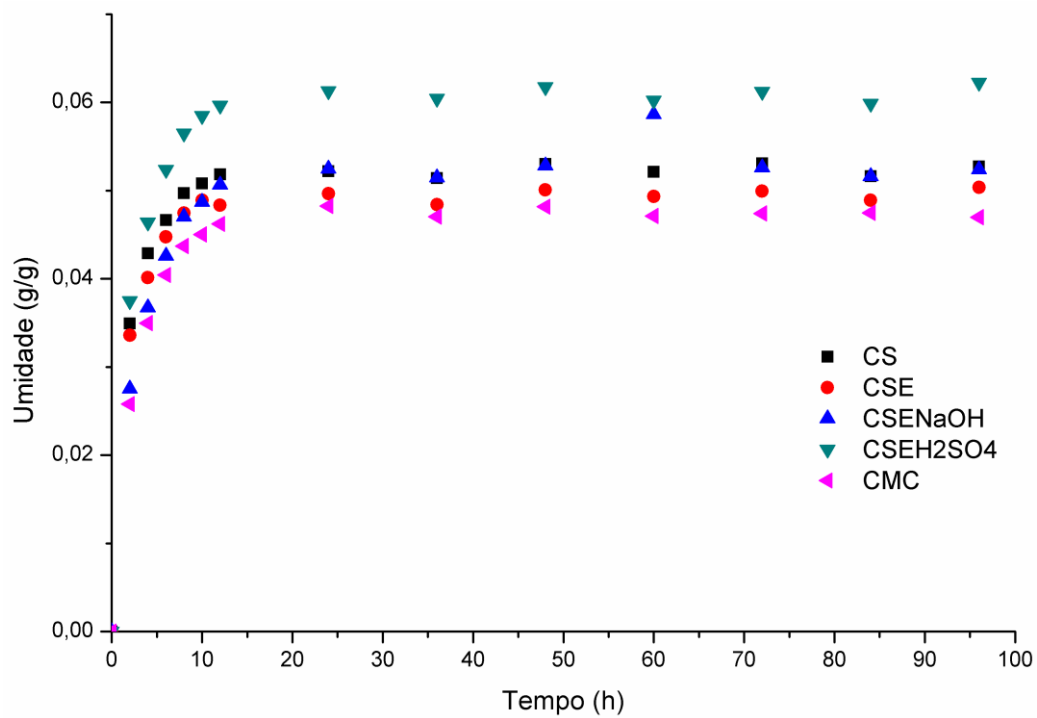
Os resultados encontrados para as cinéticas de sorção de água das amostras nas UR (umidade relativa) de 33, 58 e 90% encontram-se nas figuras 18, 19 e 20, respectivamente.

Verifica-se que em todas as UR estudadas neste trabalho, houve um ganho de água maior nas primeiras 12 h de ensaio, isto ocorre, segundo Rezende (2006), devido, principalmente, à capilaridade natural existente nas camadas mais externas das amostras. A taxa de adsorção de água depende da diferença entre o teor de água de saturação e o teor de água em um determinado tempo, isto é chamado de força motriz. Desta maneira, a hidratação ao longo do tempo ocorre com o aumento do teor de água associado à diminuição da força motriz e, com isso, ocorre a diminuição da taxa de adsorção de água.

Pode-se constatar que os valores de umidade atingem um estado estacionário nas UR de 33 e 58% de UR após 20 e 25 h de ensaio (Figuras 18 e 19), respectivamente, indicando que as amostras atingiram a sua umidade de equilíbrio. Sob UR de 90%, o estado estacionário foi atingido após 60 h de ensaio, exceto para as amostras CS e CSE que, mesmo após 96 h, não atingiram a sua umidade de

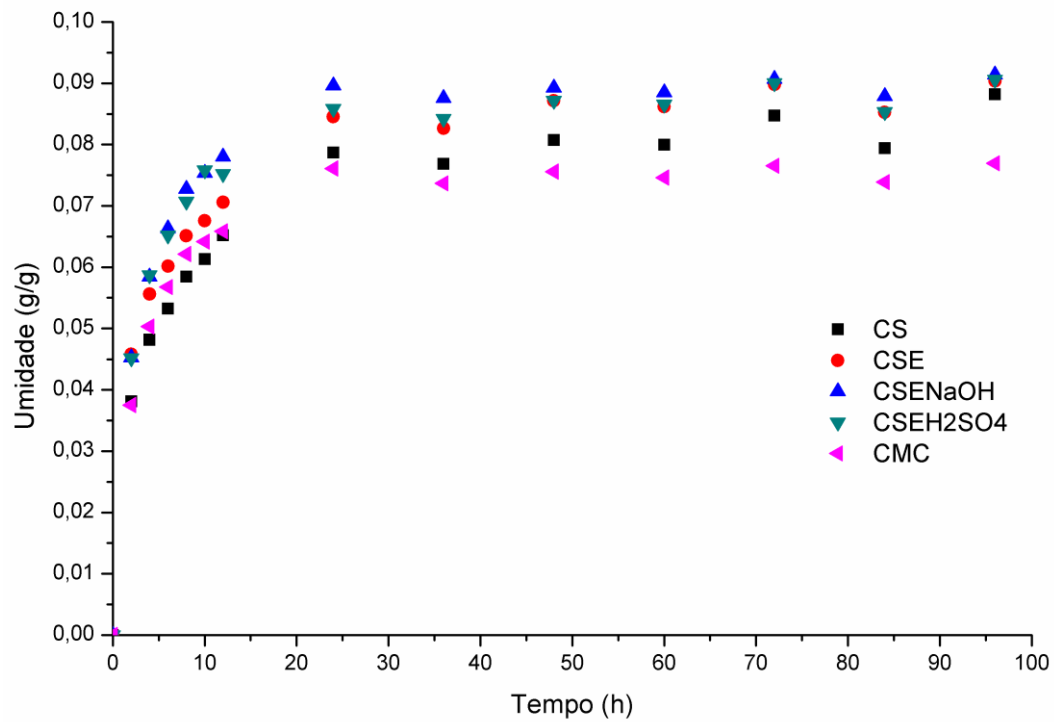
equilíbrio (Figura 20), ou seja, estas amostras precisam um maior tempo de contato com esta atmosfera para que o equilíbrio seja atingido.

**Figura 18:** Cinética de sorção de umidade da CS e das amostras modificadas por extrusão reativa sob umidade relativa de 33%.



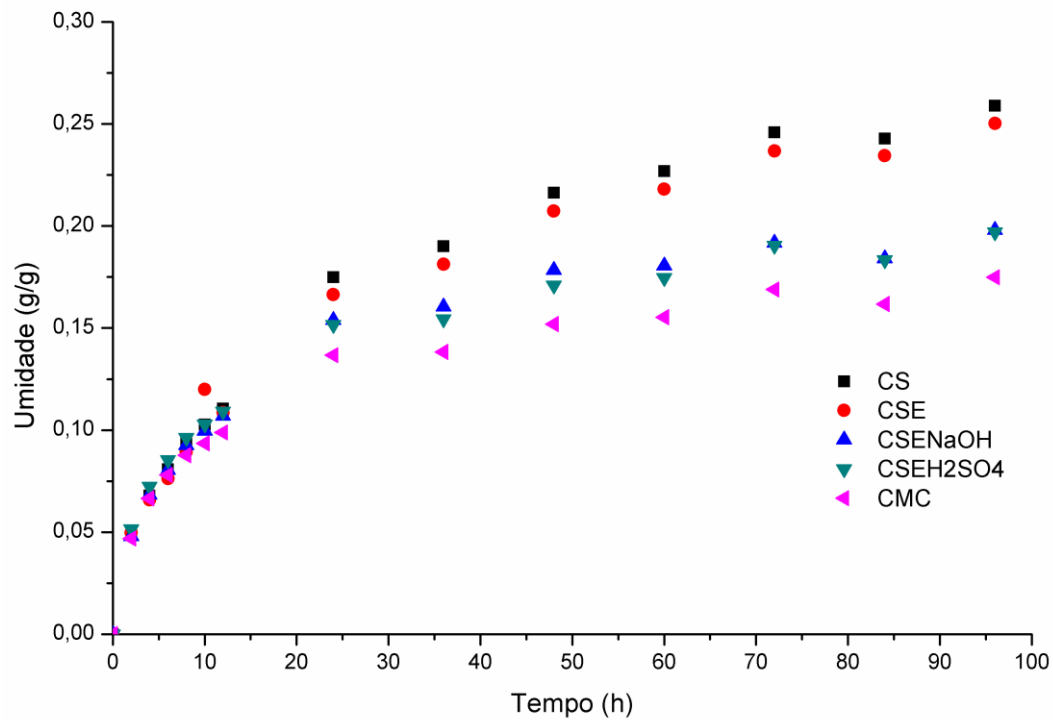
CS- Casca de soja *in natura*; CSE- Casca de soja extrusada sem a presença de reagentes; CSE-NaOH- Casca de soja extrusada com NaOH; CSE-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>- Casca de soja extrusada com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; CMC- Celulose microcristalina. Fonte: O próprio autor.

**Figura 19:** Cinética de sorção de umidade da CS e das amostras modificadas por extrusão reativa sob umidade relativa de 58%.



CS- Casca de soja *in natura*; CSE- Casca de soja extrusada sem a presença de reagentes; CSE-NaOH- Casca de soja extrusada com NaOH; CSE-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>- Casca de soja extrusada com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; CMC- Celulose microcristalina. Fonte: O próprio autor

**Figura 20:** Cinética de sorção de umidade da CS e das amostras modificadas por extrusão reativa sob umidade relativa de 90%.



CS- Casca de soja *in natura*; CSE- Casca de soja extrusada sem a presença de reagentes; CSE-NaOH- Casca de soja extrusada com NaOH; CSE-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>- Casca de soja extrusada com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; CMC- Celulose microcristalina. Fonte: O próprio autor

#### 5.1.1.11 Índice de Absorção de Água (IAA)

Os resultados encontrados para o índice de absorção de água (IAA) das amostras estão na Tabela 11.

**Tabela 11:** Resultados encontrados para índice de absorção de água (IAA) da CS e das amostras modificadas por extrusão reativa

Amostra	IAA (g/g)
CS	2,69 ± 0,07 <sup>b</sup>
CSE	2,51 ± 0,11 <sup>b,c</sup>
CSE-NaOH	2,33 ± 0,06 <sup>c</sup>
CSE-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3,24 ± 0,13 <sup>a</sup>
CMC	2,64 ± 0,07 <sup>b</sup>

Médias ± desvio padrão. Valores em letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa entre as amostras (Teste de Tukey,  $p \leq 0,05$ ). CS- Casca de soja *in natura*; CSE- Casca de soja extrusada sem a presença de reagentes; CSE-NaOH- Casca de soja extrusada com NaOH; CSE-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>- Casca de soja extrusada com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; CMC- Celulose microcristalina. Fonte: O próprio autor.

Os resultados encontrados mostraram que houve um aumento significativo (Teste de Tukey,  $p \leq 0,05$ ) no índice de absorção de água na amostra CSE-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em relação à amostra CS (Tabela 11), isto é, quando a CS foi submetida à extrusão na presença do H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. De acordo com Adel et al. (2010), a reação de materiais lignocelulósicos com ácidos minerais leva à clivagem de ligações glicosídicas das moléculas de hemicelulose e celulose, o que pode ter contribuído com a exposição de grupamentos hidroxilas nas cadeias destes polissacarídeos, deixando o material com maior capacidade de absorção de água.

Quando se comparou a CS com CSE-NaOH (Tabela 11), foi possível verificar-se uma diminuição significativa no IAA em relação à CS. O IAA da CMC não apresentou diferença significativa em relação aos valores obtidos para a CS (Tabela 11), e o IAA da CMC tem valor bastante próximo do observado para CMC comercial (Avicel PH 101–FM Corporation, USA), que é de 2,17 g/g (OHWOAVWORHUA; ADELAKUN, 2005).

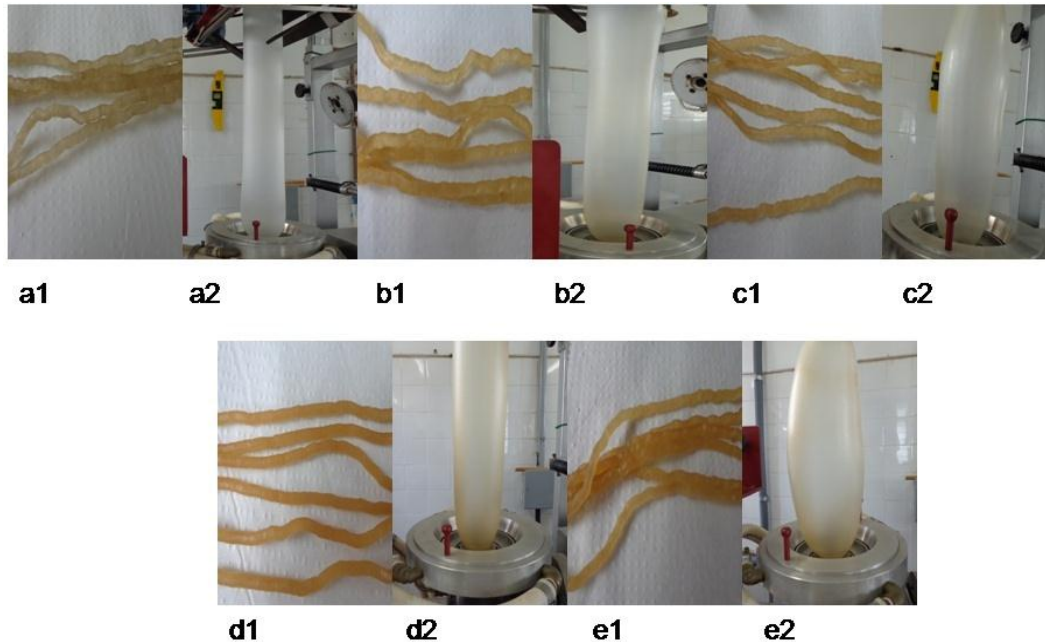
## 5.2 Produção dos filmes de amido de mandioca e glicerol, adicionados de CS ou CMC

As misturas obtidas a partir de cada formulação dos filmes (Tabela 3) foram primeiramente extrusadas para a produção de *pellets* (Figura 21), nesta etapa já foi possível verificar a homogeneidade e boa processabilidade de todas as formulações.

Após esta etapa, os *pellets* produzidos passaram novamente por extrusão para a produção dos balões e durante este momento também foi possível observar a boa processabilidade, homogeneidade, ausência de bolhas e rachaduras de todos os filmes. Para aqueles que foram incorporados com CS e CMC, além das características citadas, também verificou-se uma maior estabilidade dos balões obtidos, em comparação aos dos produzidos sem as fibras sendo que os balões mais estáveis foram obtidos para as amostras adicionadas da CMC.

Pode-se perceber, na Tabela 3, que houve a necessidade de variação no teor de glicerol dependendo do teor de fibras adicionadas. Nas amostras de filmes FC (controle), F CMC 2,5% (adicionada de 2,5% de CMC) e F CS 2,5% (adicionada de 2,5% de CS), empregou-se 25% de glicerol como plastificante; para as formulações com maior teor de fibras, F CMC 5% e F CS 5%, se fez necessário o aumento da quantidade de plastificante para 30%, pois durante a etapa de sopro dos balões, formulações contendo 5% da CMC ou CS com teores de glicerol menores que 30% não geraram balões estáveis devido à sua natureza quebradiça.

**Figura 21:** Aparência dos *pellets* e dos balões dos filmes produzidos via extrusão pelo método do balão



(a1) FC *pellet* e (a2) FC balão; (b1) F CMC 2,5% *pellet* e (b2) F CMC 2,5% balão; (c1) F CMC 5% *pellet* e (c2) F CMC 5% balão; (d1) F CS 2,5% *pellet* e (d2) F CS 2,5% balão; (e1) F CS 5% *pellet* e (e2) F CS 5% balão. FC- Filme controle; F CMC 2,5%- Filme com a incorporação de 2,5% de celulose microcristalina; F CMC 5%- Filme com a incorporação de 5% de celulose microcristalina; F CS 2,5%- Filme com a incorporação de 2,5% de casca de soja *in natura*; F CS 5%- Filme com a incorporação de 5% de casca de soja *in natura*. Fonte: O próprio autor.

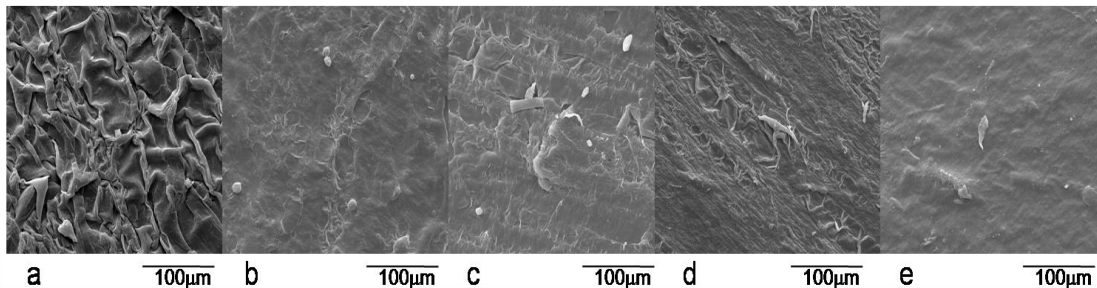
## 5.2.1 Caracterização dos filmes de amido de mandioca e glicerol, adicionados de CS ou CMC

### 5.2.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias dos filmes obtidas por MEV estão apresentadas na Figura 22. Na amostra FC (Figura 22a), produzida com amido e glicerol, observou-se uma superfície rugosa, sem a presença de grânulos de amido nativo, com ausência de bolhas e rachaduras. Essa rugosidade pode ser um indicativo de um material semicristalino (TEIXEIRA et al., 2009), ou ainda, pode sugerir que o processamento não foi suficiente para gerar filmes mais homogêneos e com superfícies menos rugosas.

Para as amostras F CMC 2,5% (Figura 22b) e F CMC 5% (Figura 22c) foram observadas superfícies mais lisas, o que pode ser um indicativo de que a adição das CMC melhorou a compatibilidade com matriz polimérica (RAMÍREZ et al. 2011) ou, pelo menos, facilitou a processabilidade dos filmes, uma vez que a adição de CMC levou à produção de balões mais estáveis durante o sopro.

**Figura 22:** Micrografias eletrônicas de varredura (MEV) das superfícies dos filmes produzidos



(a) FC; (b) F CMC 2,5%; (c) F CMC 5%; (d) F CS 2,5%; (e) F CS 5%. FC- Filme controle; F CMC 2,5%- Filme com a incorporação de 2,5% de celulose microcristalina; F CMC 5%- Filme com a incorporação de 5% de celulose microcristalina; F CS 2,5%- Filme com a incorporação de 2,5% de casca de soja *in natura*; F CS 5%- Filme com a incorporação de 5% de casca de soja *in natura*.  
Fonte: O próprio autor.

As amostras F CS 2,5% e F CS 5% (Figura 22d e 22e) apresentaram uma estrutura com boa distribuição da fibra na matriz polimérica e superfície menos rugosa que a apresentada pelo filme FC, mas com maior rugosidade que os filmes produzidos com a CMC.

### 5.2.1.2 Difração de Raios-X (DRX)

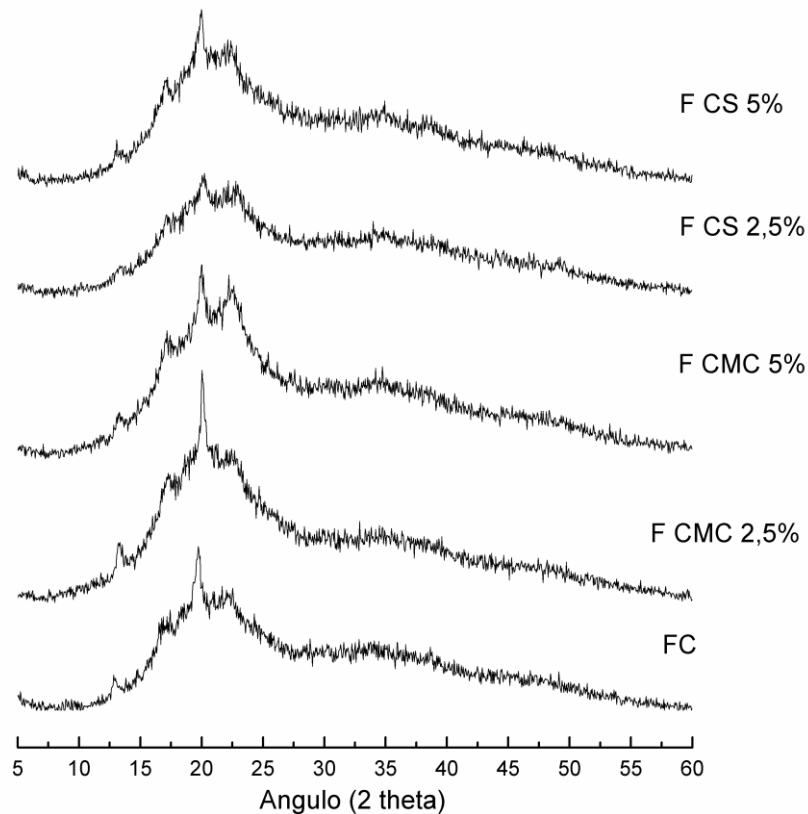
Na Figura 23 encontram-se os difratogramas obtidos para os filmes e na Tabela 12 os índices de cristalinidade calculados a partir dos difratogramas. De forma geral, os filmes produzidos apresentaram perfis de DRX similares, com pico de maior intensidade em  $2\theta=19,6^\circ$  em todas as amostras, e ainda outros picos em  $2\theta= 13,17, 22$  e  $23^\circ$ .

De acordo com alguns autores, o amido de mandioca apresenta cristalinidade tipo C (combinação do tipo A + B), tendo picos próximos de  $2\theta = 17,3^\circ$ ;  $18,3^\circ$ ,  $22,0^\circ$  e  $23,5^\circ$  (van Soest et al., 1996), e a presença destes picos nos filmes é um indicativo de que uma parte da cristalinidade do amido nativo foi mantida nos filmes, ou seja, o processamento não destruiu toda a estrutura granular nativa do amido.

De acordo com van Soest et al. (1996), a cristalinidade do amido termoplástico pode ser residual e ocorrer em decorrência de um processamento insuficiente para destruir a sua estrutura cristalina, ou ainda, pode ser induzida pelo processo e estar associada à recristalização da amilose. Provavelmente, o pico observado em  $2\theta = 19,6^\circ$  (Figura 23) é decorrente do processamento, levando à formação de cristais do tipo  $V_H$ , característica de materiais processados em temperaturas abaixo de  $180^\circ\text{C}$  e teores de umidade maiores que 10%, como os filmes produzidos neste trabalho.

A celulose, presente nas amostras produzidas com a CS e a CMC, apresenta picos importantes em  $2\theta = 20-22^\circ$  (MOREIRA, 2010), mas, neste trabalho, como este pico também aconteceu na FC (controle), sugere-se que os picos referentes à celulose tenham sido sobrepostos pelos picos referentes à cristalinidade do amido (residual e do processamento), já que o amido está presente nas formulações em quantidades muito maiores.

**Figura 23:** Difratomogramas das amostras dos filmes

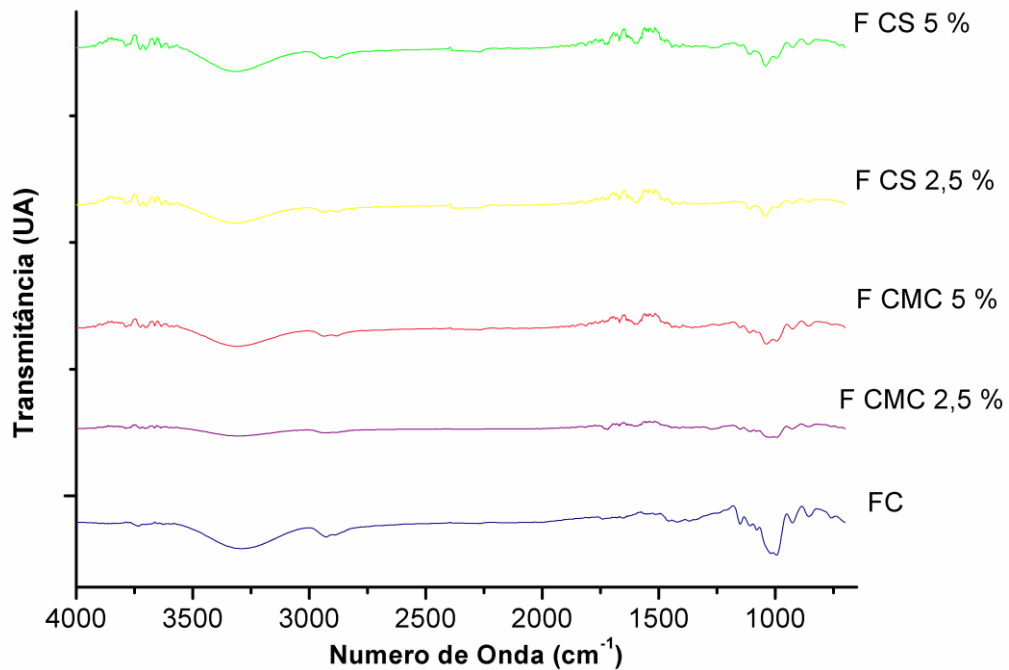


FC- Filme controle; F CMC 2,5%- Filme com a incorporação de 2,5% de celulose microcristalina; F CMC 5%- Filme com a incorporação de 5% de celulose microcristalina; F CS 2,5%- Filme com a incorporação de 2,5% de casca de soja *in natura*; F CS 5%- Filme com a incorporação de 5% de casca de soja *in natura*. Fonte: O próprio autor.

### 5.2.1.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

A técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) tem sido muito aplicada para investigação estrutural de matrizes poliméricas submetidas a diferentes tratamentos, entre eles, o térmico (DE CAMPOS, 2004). Os espectros de FT-IR para as amostras dos filmes FC, F CMC 2,5%, F CMC 5%, F CS 2,5% e F CS 5% encontram-se na Figura 24.

**Figura 24:** Espectros de FT-IR para as amostras dos filmes.



FC- Filme controle; F CMC 2,5%- Filme com a incorporação de 2,5% de celulose microcristalina; F CMC 5%- Filme com a incorporação de 5% de celulose microcristalina; F CS 2,5%- Filme com a incorporação de 2,5% de casca de soja *in natura*; F CS 5%- Filme com a incorporação de 5% de casca de soja *in natura*. Fonte: O próprio autor.

O glicerol foi utilizado como plastificante na formulação dos filmes, e as bandas características deste poliálcool apareceram nos espectros de FT-IR para todas as amostras de filmes (Figura 24), sendo mais expressivas na amostra FC, sem incorporação de fibras. A banda em  $2888\text{ cm}^{-1}$  segundo De Moraes (2009) é característica do glicerol puro, nos filmes produzidos aqui, esta banda foi pouco expressiva sendo um pouco mais expressiva na amostra FC, isto pode ser um indicativo de boa interação entre o amido e o glicerol.

Outras bandas estão presentes em todos os espectros (Figura 24), mas foram mais intensas em FC do que nos outros filmes foram: em  $3304\text{ cm}^{-1}$  (ligações de hidrogênio entre hidroxila do amido e glicerol);  $2922\text{ cm}^{-1}$  (estiramento C-H); e  $1164$  e  $1077\text{ cm}^{-1}$  (estiramentos C-O em C-O-H);  $1019$  e  $921\text{ cm}^{-1}$  (estiramentos C-O em C-O-C).

As bandas características das vibrações do amido (Tabela 12) foram similares em todas as amostras de filmes, estas bandas foram mais intensas em FC comparadas aos demais filmes produzidos (bandas mais estreitas e deslocadas), como as: por volta de 3000-3600  $\text{cm}^{-1}$  (deformação axial  $\text{OH}^-$  ligados) e 2940-2885  $\text{cm}^{-1}$  (estiramento C-H), menos acentuada no filme F CMC 2,5%; e, 1002 e 1080  $\text{cm}^{-1}$  (deformações CCH) e 1200-900  $\text{cm}^{-1}$  (ligações glicosídicas), menos acentuada nos filmes F CMC 2,5% e F CS 2,5%. Uma menor intensidade e estreitamento nestas bandas podem indicar diminuição de ligações de hidrogênio no amido quando se adiciona o plastificante, pois, estas ligações são parcialmente destruídas pelo glicerol; e ao incorporar as fibras também ocorrem novas interações entre as moléculas de amido, glicerol e as fibras (RAMÍREZ; 2011; DEBIAGI, 2013).

**Tabela 12:** Bandas características para amido e glicerol no FT-IR

Molécula	Banda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Correspondente a
Amido	3000-3600	deformação axial $\text{OH}^-$ ligados
Amido	3530	$\text{OH}^-$ livre
Amido	2940-2885	estiramento C-H
Amido	1648	$\text{H}_2\text{O}$ livre
Amido	1400-1460	C-C e C-O-H
Amido	1458, 1257 e 855	vibrações $\text{CH}_2$
Amido	1349 e 1002	C-OH
Amido	1421, 1208 1080	deformações CCH
Amido	1154, 1113 e 933	estiramentos C-O e C-C
Amido	1200-900	ligações glicosídicas
Glicerol	3700-3000	deformação axial $\text{OH}^-$ ligados
Glicerol	3000-2800	deformação axial C-H
Glicerol	1365-1000	C-COO e deformação O-C-C

Fonte: (DA COSTA, 2008; DEBIAGI, 2013; GUIMARÃES, 2010; MARQUES, 2005; RAPHAEL, 2006; VASQUES, 2007).

Grandes diferenças nos filmes não foram observadas em relação às bandas características de amido e glicerol com a incorporação de CS e CMC; Mariano (2013) em seu trabalho com incorporação de nanocristais de celulose obtidos de sisal e incorporados a filmes de amido, também verificou esta semelhança e concluiu que o amido, glicerol e água ao interagirem por ligações de hidrogênio mascaram os deslocamentos que as fibras causariam na matriz devido ao fato de serem incorporadas em baixas concentrações (DA SILVA; PEREIRA; DRUZIAN, 2012).

#### **5.2.1.4 Análise Termogravimétrica (TGA)**

A análise termogravimétrica tem sido empregada como uma ferramenta poderosa na caracterização de polímeros e compósitos. Dentre as informações que podem ser obtidas das curvas de TGA estão a estabilidade térmica da amostra, composição, estabilidade de compostos intermediários, volatilidade, degradação térmica oxidativa de substâncias poliméricas (RAMÍREZ, 2011).

O tratamento térmico em amidos, frequentemente, leva à sua despolimerização, através de reações térmicas de degradação, que ocorre em temperaturas entre 270 e 360 °C, com pico entre 308 e 322 °C (RAMÍREZ, 2011), havendo diferenças nas velocidades de degradação da amilopectina e amilose, sendo provável que a amilose inicie a degradação primeiro devido à natureza linear das suas moléculas. Em temperaturas acima de 300 °C, a despolimerização das macromoléculas leva à formação de levoglucanas, furfural, produtos de baixo peso molecular e cinzas. O glicerol puro tem sua degradação térmica entre 100 e 255 °C, tendo seu pico máximo perto de 213 °C, sendo volatilizado antes de sua temperatura de ebulição (290 °C) (RAMÍREZ, 2011; RAPHAEL, 2006; SCHEIBE, 2012).

As curvas de TGA e DTGA para as amostras de filmes FC, F CMC 2,5%, F CMC 5%, F CS 2,5% e F CS 5% encontram-se nas Figuras 25 a 30, respectivamente, e na Tabela 13 estão apresentados os parâmetros obtidos a partir da TGA. Em todas as amostras de filmes foi possível observar uma pequena diminuição da massa (>2%) em uma temperatura de até 100 °C, sendo associada à

volatilização de água e outros compostos de baixo peso molecular (SOYKEABKAEW et al., 2012).

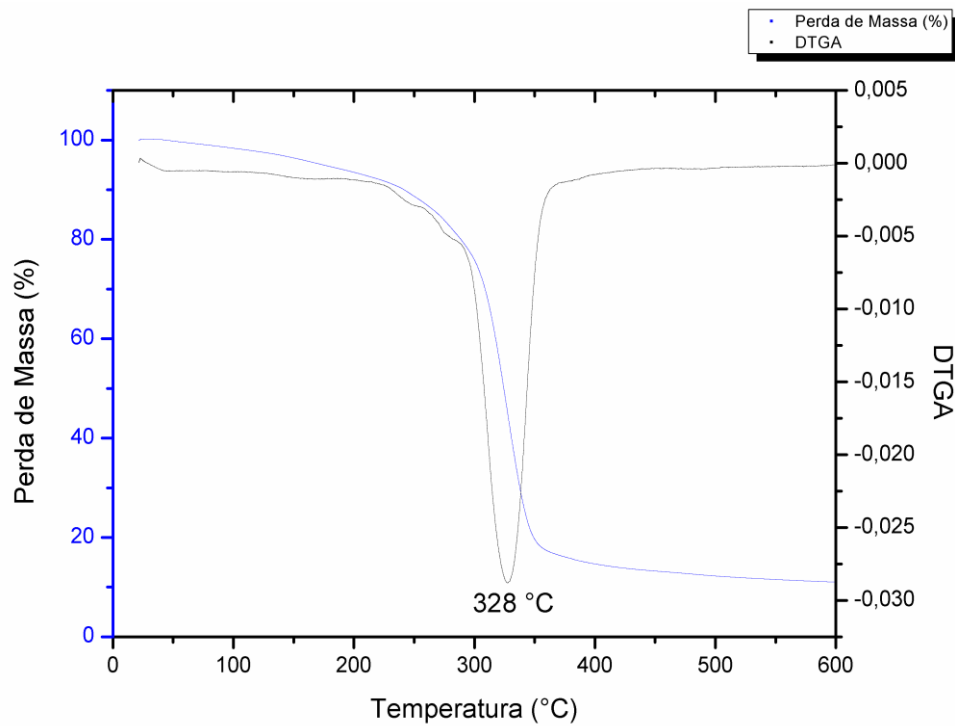
**Tabela 13:** Parâmetros da análise termogravimétrica (TGA) para as amostras de filmes FC, F CMC 2,5%, F CMC 5%, F CS 2,5% e F CS 5%

Amostra	Parâmetros da TGA <sup>a</sup>	
	T <sub>10%</sub> (°C)	T <sub>máx</sub> (°C)
FC	241	328
F CMC 2,5%	242	329
F CMC 5%	231	329
F CS 2,5%	230	327
F CS 5%	206	322

<sup>a</sup>T<sub>10%</sub> = temperaturas que 10% da massa das amostras foram perdidas T<sub>máx</sub> = temperatura de máxima degradação das amostras. FC- Filme controle; F CMC 2,5%- Filme com a incorporação de 2,5% de celulose microcristalina; F CMC 5%- Filme com a incorporação de 5% de celulose microcristalina; F CS 2,5%- Filme com a incorporação de 2,5% de casca de soja *in natura*; F CS 5%- Filme com a incorporação de 5% de casca de soja *in natura*. Fonte: O próprio autor.

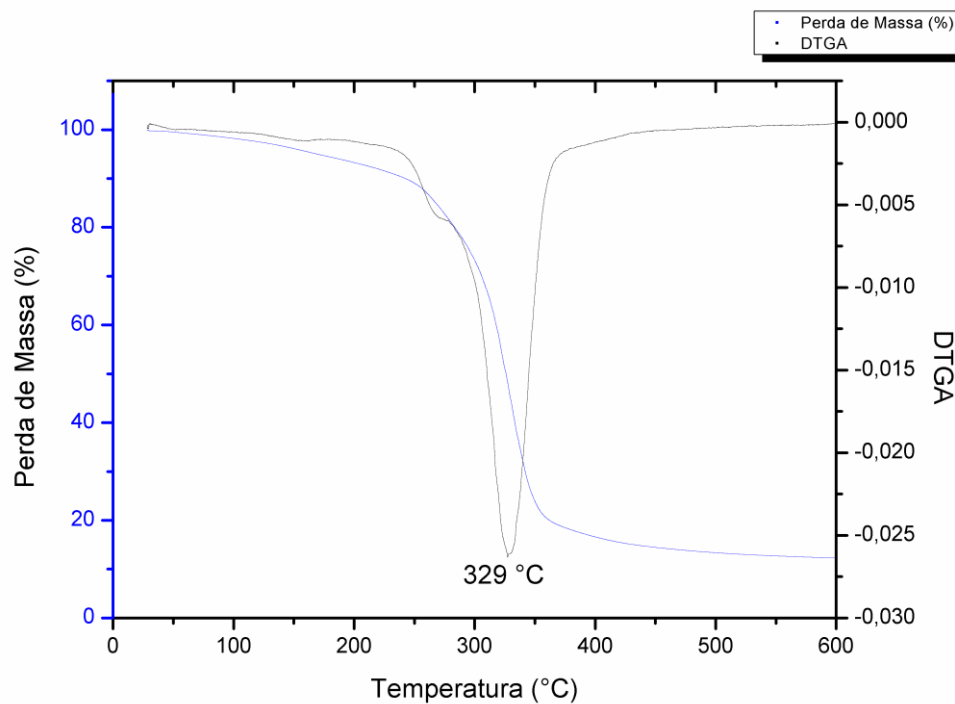
Em relação aos filmes que foram incorporados fibras, o que apresentou maior estabilidade térmica, quando foram comparadas as T<sub>10</sub> e T<sub>máx</sub> (Tabela 13), foram os produzidos com a CMC, em especial a amostra F CMC 2,5%, que apresentou valores destes parâmetros muito próximos aos do FC. E os produzidos com os teores máximos de CS e CMC apresentaram menor estabilidade térmica quando comparados às amostras adicionadas com os menores níveis. Segundo García et al. (2009) a decomposição térmica dos filmes ocorre em três etapas: perda de água, degradação da fase rica em glicerol e parte do amido, e a oxidação total do amido. A adição de glicerol ao filme de amido diminui a estabilidade térmica para entre 120 e 300 °C, justificável pelo glicerol reduzir a interação, tanto intra como intermolecular, entre as cadeias de amido, facilitando a degradação térmica do amido.

**Figura 25:** Curvas de TGA e DTGA da amostra de filme FC.



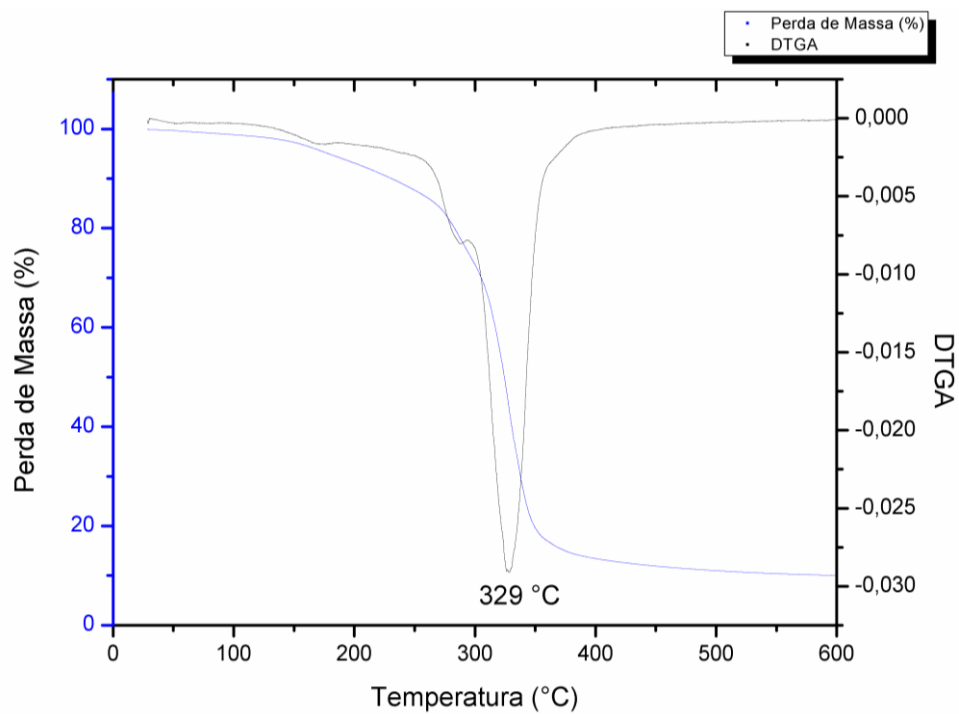
FC- Filme controle. Fonte: O próprio autor.

**Figura 26:** Curvas de TGA e DTGA da amostra de filme F CMC 2,5%



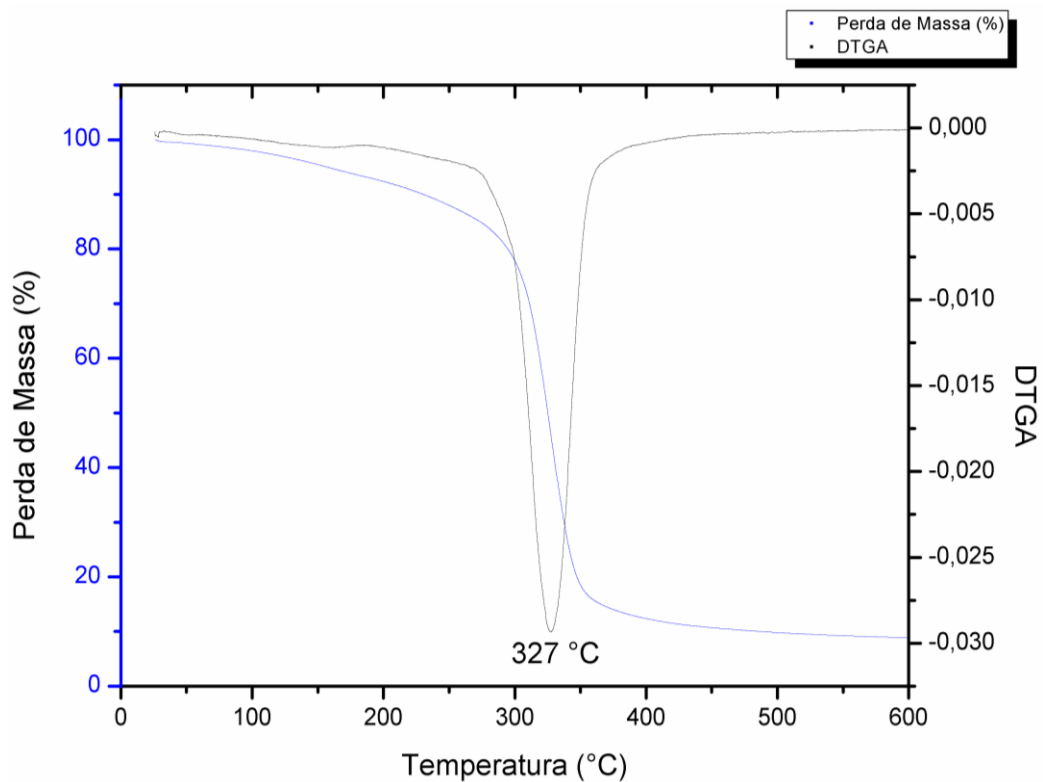
F CMC 2,5%- Filme com a incorporação de 2,5% de celulose microcristalina. Fonte: O próprio autor.

**Figura 27:** Curvas de TGA e DTGA da amostra de filme F CMC 5%



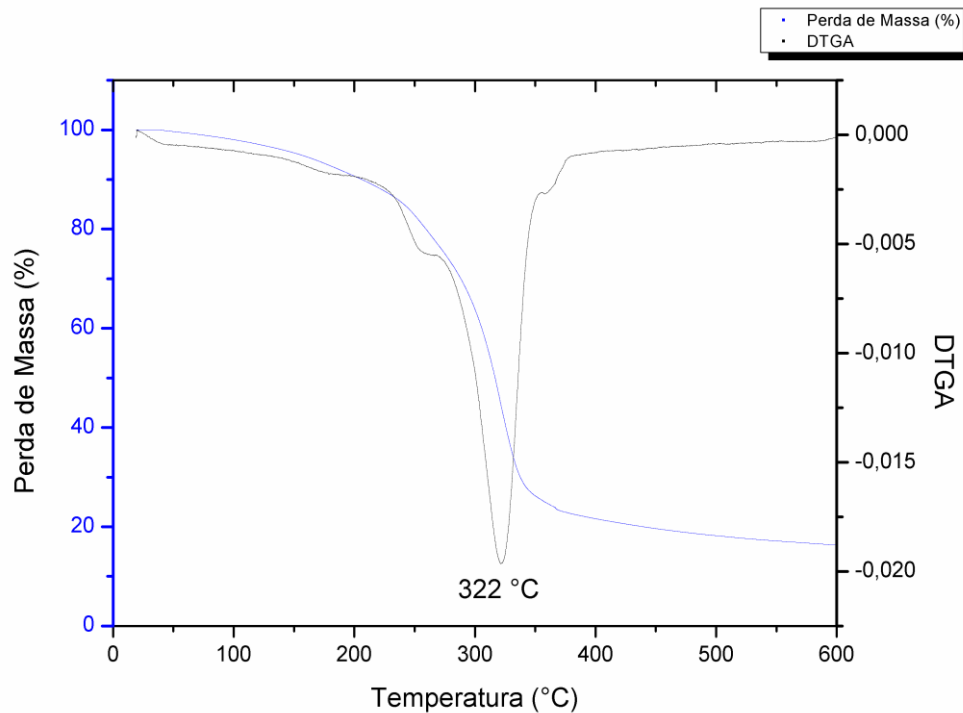
F CMC 5%- Filme com a incorporação de 5% de celulose microcristalina. Fonte: O próprio autor.

**Figura 28:** Curvas de TGA e DTGA da amostra de filme F CS 2,5%.



F CS 2,5%- Filme com a incorporação de 2,5% de casca de soja *in natura*. Fonte: O próprio autor.

**Figura 29:** Curvas de TGA e DTGA da amostra de filme F CS 5%.

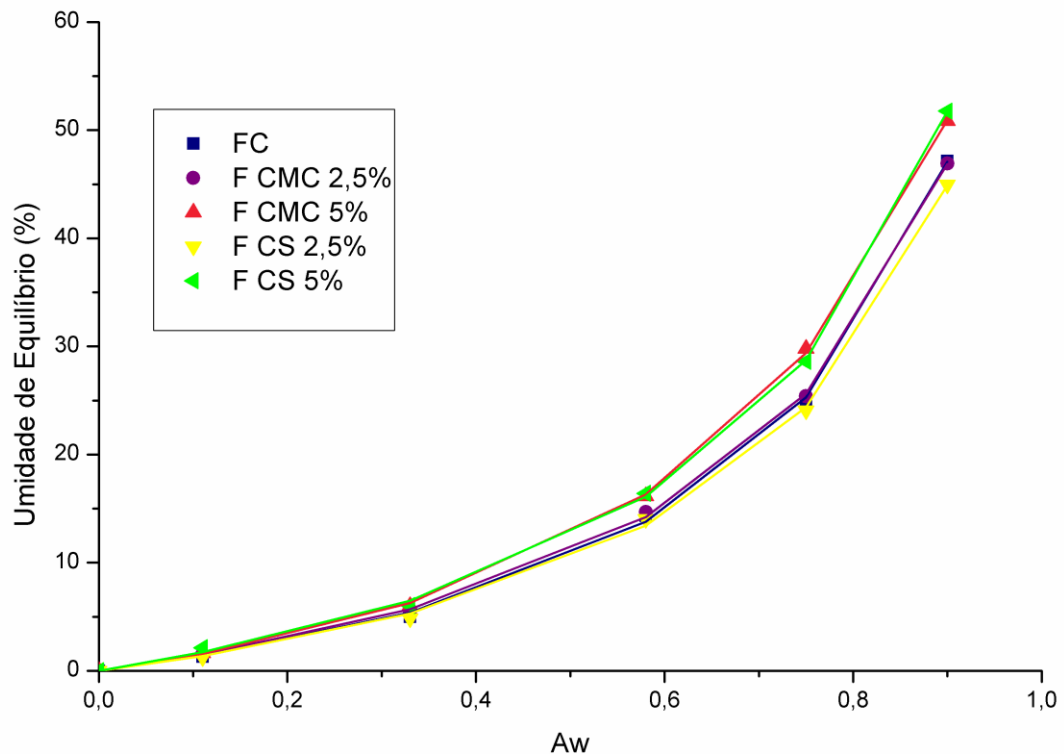


F CS 5%- Filme com a incorporação de 5% de casca de soja *in natura*. Fonte: O próprio autor.

### 5.2.1.5 Isotermas de Sorção de Água

Na Figura 30 encontram-se plotadas as isotermas de sorção de água dos filmes produzidos e na Tabela 14 estão os parâmetros calculados a partir do modelo de GAB e seus coeficientes de correlação. Observou-se que ao se aumentar a atividade de água ( $A_w$ ) (Figura 30) houve aumento da umidade de equilíbrio dos filmes, que apresentaram curvas de isoterma com comportamento sigmoidal, isotermas do tipo II, que é uma característica de materiais hidrofílicos, sendo comum encontrar este tipo de isoterma em filmes de amido (DE MORAES, 2013; SCHEIBE, 2012).

**Figura 30:** Isotermas de sorção de umidade das amostras dos filmes produzidos. As linhas correspondem aos valores calculados pelo modelo de GAB.



FC- Filme controle; F CMC 2,5%- Filme com a incorporação de 2,5% de celulose microcristalina; F CMC 5%- Filme com a incorporação de 5% de celulose microcristalina; F CS 2,5%- Filme com a incorporação de 2,5% de casca de soja *in natura*; F CS 5%- Filme com a incorporação de 5% de casca de soja *in natura*. Fonte: O próprio autor.

As umidades de equilíbrio (Figura 31) de todas as amostras estiveram bem próximas na faixa de  $A_w$  entre 0 e 0,58, mas de 0,75 a 0,90, as amostras formuladas com 5% de fibras e 30% de glicerol (F CMC 5% e F CS 5%) apresentaram as maiores umidades de equilíbrio em relação as demais amostras. Isto pode ser justificado devida a presença de maior concentração de glicerol destas amostras, que é um plastificante hidrofílico. A amostra F CMC 2,5% apresentou um comportamento similar a do FC e o F CS 2,5%, este se apresentou mais levemente higroscópico em comparação a estes.

Os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) calculados a partir ajuste do modelo de GAB foram satisfatórios ( $R^2 = 0,99$ ), indicando que os dados

experimentais se ajustaram adequadamente ao modelo matemático empregado. O valor de monocamada ( $M_0$ ) para FC (Tabela 14) neste trabalho foi de 15,550 g/100 g e, após a incorporação de 2,5% de fibras observou-se uma pequena diminuição no valor da monocamada para estes filmes, sendo estes valores 15,360 e 15,010 g/100 g, para os filmes F CMC 2,5% e F CS 2,5%, respectivamente; isto indica que após a incorporação destas fibras houve uma diminuição dos sítios de sorção de água destas amostras (ALMEIDA, 2010); e embora essa diminuição seja pequena, pode ser um indicativo de decréscimo na higroscopicidade destas amostras. Entretanto, para os filmes com uma maior incorporação de fibras (5%) e glicerol (30%), foi verificado um aumento na  $M_0$  e, conseqüentemente, na higroscopicidade destas amostras, que pode ser relacionado ao aumento na concentração de glicerol nestes filmes, este evento também foi observado por Müller et al. (2008).

**Tabela 14:** Parâmetros de ajuste do modelo de GAB e os coeficientes de correlação para as amostras de filmes produzidos

Amostra	C	K	$M_0$	$R^2$
FC	0,867	15,555	15,550	0,990
F CMC 2,5%	0,839	0,953	15,360	0,990
F CMC 5%	0,504	0,740	33,690	0,990
F CS 2,5%	0,894	0,836	15,010	0,990
F CS 5%	0,965	0,830	17,600	0,990

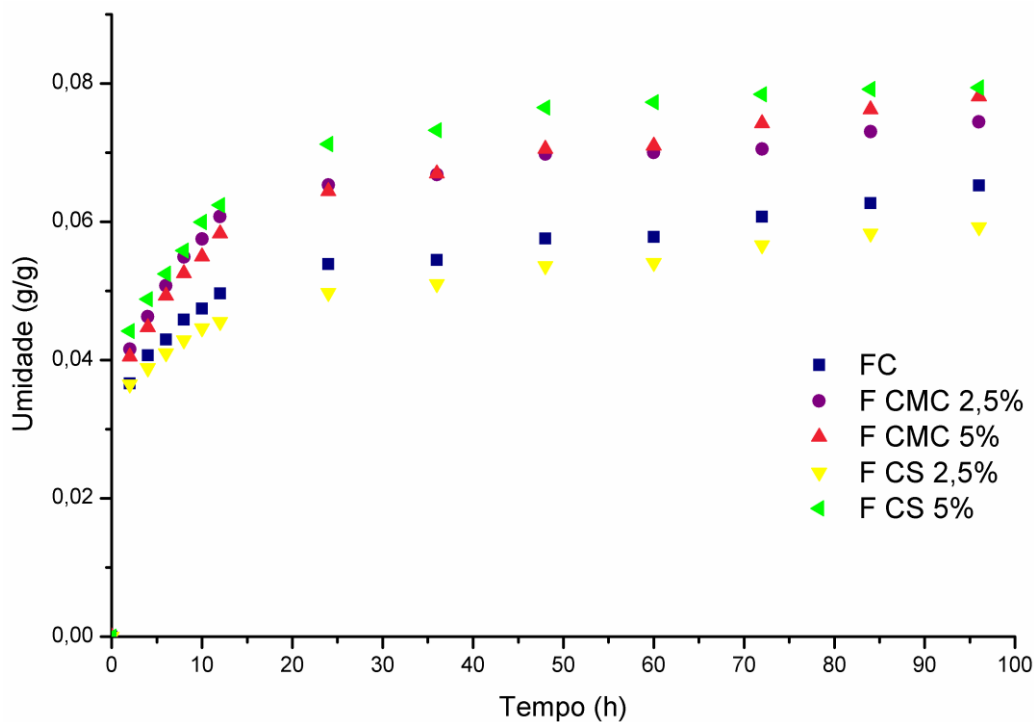
FC- Filme controle; F CMC 2,5%- Filme com a incorporação de 2,5% de celulose microcristalina; F CMC 5%- Filme com a incorporação de 5% de celulose microcristalina; F CS 2,5%- Filme com a incorporação de 2,5% de casca de soja *in natura*; F CS 5%- Filme com a incorporação de 5% de casca de soja *in natura*. Fonte: O próprio autor.

Para o parâmetro C do modelo de GAB (Tabela 14), que indica as interações das moléculas água adsorvidas na monocamada, o valor diminuiu após a incorporação de fibras, exceto para o filme F CS 5%, que obteve valor acima de FC. Os valores menores para os filmes com incorporação de CMC indicam uma diminuição na força de ligação da água com os sítios de ligações primários dos filmes incorporados com fibras (QUIRIJNS et al., 2005).

### 5.2.1.6 Cinética de Sorção de Água

As cinéticas de sorção das amostras de filmes produzidos sob as umidades relativas (UR) de 33, 58 e 90% estão plotadas nas figuras 31, 32 e 33, respectivamente.

**Figura 31:** Cinética de sorção de umidade das amostras de filmes sob umidade relativa de 33%.

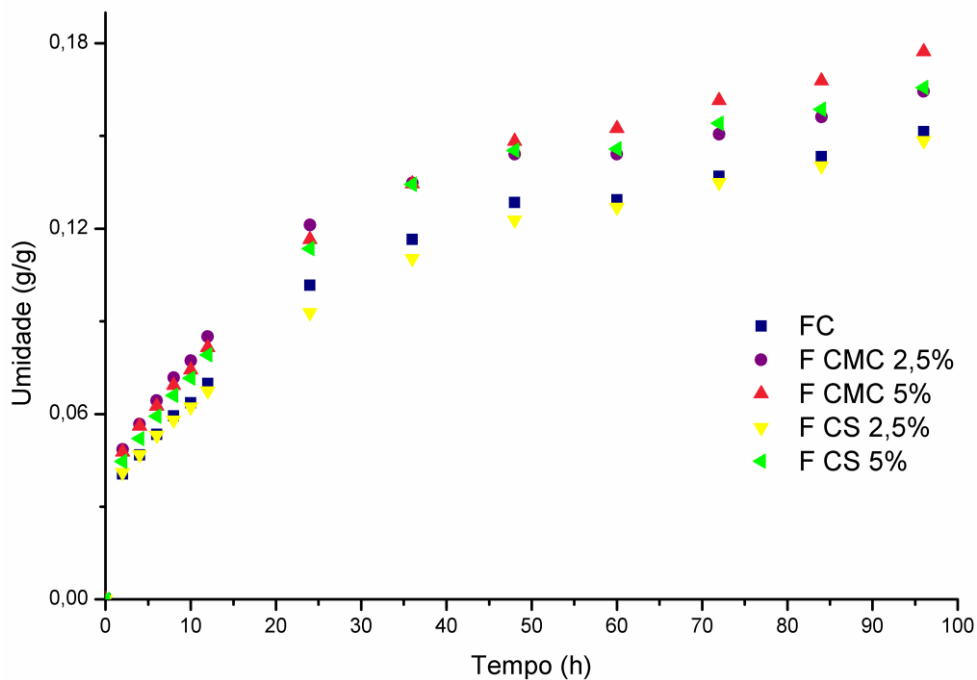


FC- Filme controle; F CMC 2,5%- Filme com a incorporação de 2,5% de celulose microcristalina; F CMC 5%- Filme com a incorporação de 5% de celulose microcristalina; F CS 2,5%- Filme com a incorporação de 2,5% de casca de soja *in natura*; F CS 5%- Filme com a incorporação de 5% de casca de soja *in natura*. Fonte: O próprio autor.

Para a cinética de sorção sob 33% UR (Figura 31), verificou-se um maior ganho de massa para todas as amostras de filmes no intervalo de tempo de 0 a 24 h. Sob 33% de UR, após este período, não foram observadas grandes variações no ganho de massa para as amostras de filmes, assim essas amostras atingiram um estado estacionário. Nesta condição de UR, a amostra que apresentou

os maiores valores de umidade de equilíbrio foi a amostra F CS 5%, e a amostra que apresentou os menores valores foi a F CS 2,5% (Figura 31).

**Figura 32:** Cinética de sorção de umidade das amostras de filmes sob umidade relativa de 58%.

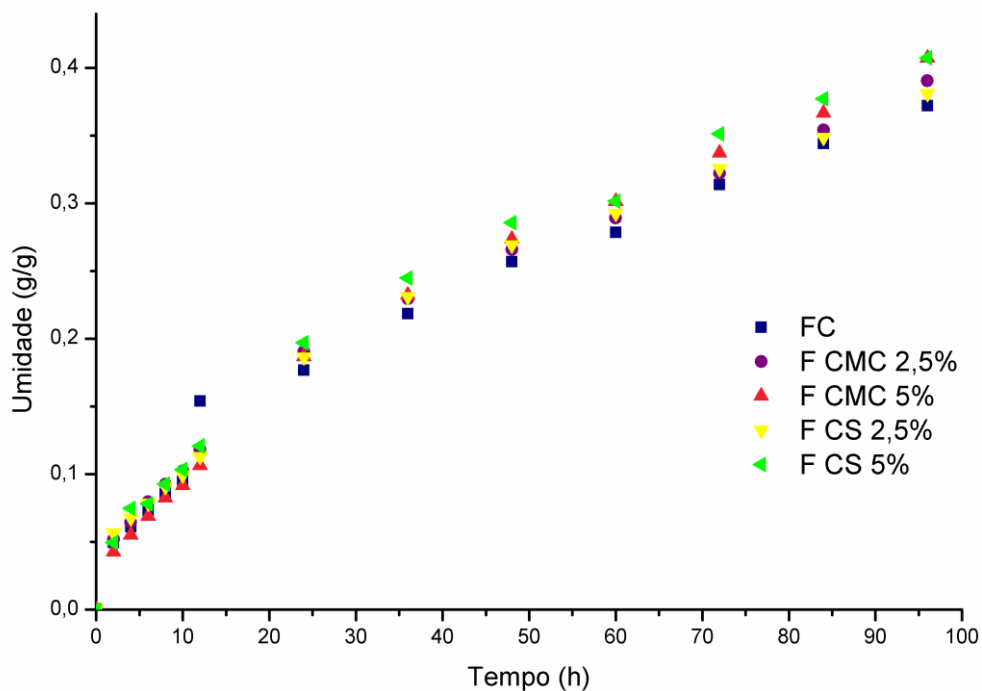


FC- Filme controle; F CMC 2,5%- Filme com a incorporação de 2,5% de celulose microcristalina; F CMC 5%- Filme com a incorporação de 5% de celulose microcristalina; F CS 2,5%- Filme com a incorporação de 2,5% de casca de soja *in natura*; F CS 5%- Filme com a incorporação de 5% de casca de soja *in natura*. Fonte: O próprio autor.

As amostras acondicionadas sob 58% de UR (Figura 32) também apresentaram maior ganho de massa nas primeiras 24 h de ensaio, porém continuaram ganhando massa após 24 h de ensaio, e até 96 h de ensaio não foi possível observar o estado estacionário para essas amostras. Nestas condições de UR, a amostra que apresentou os menores valores para a umidade de equilíbrio em todos os tempos foi a F CS 2,5%, e a amostra que apresentou as maiores umidades de equilíbrio ao final do ensaio foi a amostra F CMC 5%.

Para a cinética realizada sob 90% de UR (Figura 33) foi possível verificar um maior ganho de massa nas primeiras 36 h de ensaio, e assim como para cinética de 58% UR, as amostras não atingiram o estado estacionário até 96 h de ensaio. Para que se atingisse o estado estacionário seria necessário que o tempo de ensaio fosse maior, e segundo Teixeira (2007), filmes de amido e glicerol atingem a sua umidade de equilíbrio sob 90% de UR após 168 h de ensaio. Nesta condição de ensaio, pode-se perceber que a amostra F CS 2,5% continuou sendo a amostra com menor umidade de equilíbrio ao longo do ensaio, e que as diferenças entre as amostras foram menores, quando comparadas às condições de 33 e 58% de UR.

**Figura 33:** Cinética de sorção de umidade das amostras de filmes sob umidade relativa de 90%.



FC- Filme controle; F CMC 2,5%- Filme com a incorporação de 2,5% de celulose microcristalina; F CMC 5%- Filme com a incorporação de 5% de celulose microcristalina; F CS 2,5%- Filme com a incorporação de 2,5% de casca de soja *in natura*; F CS 5%- Filme com a incorporação de 5% de casca de soja *in natura*. Fonte: O próprio autor.

### 5.2.1.7 Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

A permeabilidade ao vapor de água é a medida da facilidade com que um material pode ser penetrado pelo vapor de água; o conhecimento desta propriedade é fundamental para a aplicabilidade dos filmes plásticos, entretanto, esta não é uma propriedade restritiva, uma vez que filmes muito permeáveis podem ser indicados, por exemplo, para embalagens de vegetais frescos, cuja função é limitada para embalagens pouco permeáveis. Nestes filmes hidrofílicos, a umidade relativa e a temperatura ambiental influenciam diretamente as propriedades de barreira; ao elevar-se a umidade relativa, gera-se um inchamento excessivo da matriz polimérica, produzindo um incremento na difusão das moléculas de água, diminuindo as propriedades de barreira destes materiais (DO PRADO, 2013; MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010). Na tabela 15, encontram-se os resultados obtidos para a permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes produzidos sob gradiente de 0-75% de umidade relativa (UR).

**Tabela 15:** Permeabilidade ao vapor de água (PVA) sob gradiente de 0-75% de umidade relativa (UR).

Amostra	PVA ( $10^{-10}$ ) (g. Pa <sup>-1</sup> . s <sup>-1</sup> . m <sup>-1</sup> )
FC	4,05 ± 0,61 <sup>b</sup>
F CMC 2,5%	3,55 ± 0,09 <sup>b</sup>
F CMC 5%	4,08 ± 0,18 <sup>b</sup>
F CS 2,5%	3,73 ± 0,13 <sup>b</sup>
F CS 5%	8,68 ± 1,96 <sup>a</sup>

Média ± desvio padrão. Valores em letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa entre as amostras (Teste Tukey,  $p \leq 0,05$ ). FC- Filme controle; F CMC 2,5%- Filme com a incorporação de 2,5% de celulose microcristalina; F CMC 5%- Filme com a incorporação de 5% de celulose microcristalina; F CS 2,5%- Filme com a incorporação de 2,5% de casca de soja *in natura*; F CS 5%- Filme com a incorporação de 5% de casca de soja *in natura*. Fonte: O próprio autor.

Ao comparar os resultados obtidos para a PVA dos filmes pode-se perceber que incorporação de fibras na forma da CS ou CMC não afetou de forma significativa esta propriedade (Tabela 15), exceto para o filme FC CS 5%, que

apresentou valor de permeabilidade significativamente maior que as outras amostras. Reis et al. (2015) também não observaram efeito significativo quando adicionaram celulose microcristalina às matrizes de amido e poli (butileno adipato co-tereftalato).

### 5.2.1.8 Solubilidade dos filmes em água

Alguns fatores podem interferir na solubilidade dos filmes como a natureza da matriz e do plastificante, além da concentração em que estes são empregados (DO PRADO, 2013; DE OLIVEIRA, 2013; MACHADO et al., 2014). Na Tabela 16 encontram-se os resultados de solubilidade para os filmes produzidos neste trabalho.

**Tabela 16:** Solubilidade em água dos filmes.

Amostra	Solubilidade (%)
FC	26,26 ± 0,16 <sup>b</sup>
F CMC 2,5%	26,89 ± 0,43 <sup>b</sup>
F CMC 5%	31,36 ± 0,11 <sup>a</sup>
F CS 2,5%	23,59 ± 0,05 <sup>c</sup>
F CS 5%	32,04 ± 0,79 <sup>a</sup>

Média ± desvio padrão. Valores em letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa entre as amostras (Teste Tukey,  $p \leq 0,05$ ). FC- Filme controle; F CMC 2,5%- Filme com a incorporação de 2,5% de celulose microcristalina; F CMC 5%- Filme com a incorporação de 5% de celulose microcristalina; F CS 2,5%- Filme com a incorporação de 2,5% de casca de soja *in natura*; F CS 5%- Filme com a incorporação de 5% de casca de soja *in natura*. Fonte: O próprio autor.

Após o período de ensaio de solubilidade (24 h) foi verificado para todos os filmes produzidos, com e sem incorporação de fibras, que a integridade se manteve, isto é, não foi constatada a separação das fibras incorporadas ou de qualquer outro componente da formulação. O filme que apresentou solubilidade significativamente menor (Teste Tukey,  $p \leq 0,05$ ) em relação aos demais foi o F CS 2,5%. Esta diminuição na solubilidade de filmes biodegradáveis devida à

incorporação de fibras vegetais foi também verificada por outros autores (DA SILVA; PEREIRA; DRUZIAN, 2012; MACHADO et al., 2014).

A solubilidade para FC foi de 26,26% (Tabela 16), valor estatisticamente similar ao obtido para a amostra F CMC 2,5% (26,89%); este valor foi superior ao encontrado por Galdeano et al. (2014) para laminados de amido de mandioca e glicerol (20%) que foi de 23,4%, e por Do Prado (2013), que produziu filmes de amido com hidroxipropil metil celulose (10%) com solubilidade de 16,71%. Porém, este valor foi menor do que o encontrado por outros pesquisadores como Machado et al. (2014), que produziram filmes de amido e glicerol com 42,55% de solubilidade; e De Oliveira (2013), que produziu filmes de proteína com torta de mamona e glicerol (23%) com 41,4% de solubilidade.

Os filmes que apresentaram os maiores valores de solubilidade (Teste Tukey,  $p \leq 0,05$ ) foram aqueles incorporados com maior teor de fibras (5%) e glicerol (30%), F CMC 5% e F CS 5%, com as solubilidades de 31,36% e 32,04%, respectivamente; isto pode ser justificado devido à maior concentração de glicerol empregada nas formulações destes filmes. Este plastificante tem grande influência sobre a solubilidade de filmes de amido devido ao seu caráter hidrofílico, ele interage com a matriz do filme aumentando o espaço livre entre as cadeias, assim, facilitando a entrada de água e aumentando a solubilidade (MACHADO et al., 2014).

#### **5.2.1.9 Propriedades mecânicas dos filmes produzidos**

O estudo das propriedades mecânicas de filmes plásticos é fundamental no desenvolvimento destes materiais, pois, possibilita avaliar seu comportamento diante às influências mecânicas externas, podendo assim, sugerir possíveis aplicações (GIACOMELLI; 2005; ROCHA, 2009).

Dentre as propriedades mecânicas estudadas neste trabalho estão a resistência máxima e o alongamento na ruptura e módulo de Young. A resistência ou na tensão a ruptura (MPa) é a resistência oferecida pelo material no ponto de ruptura; o alongamento (%) é a relação percentual entre o alongamento do corpo-de-

prova no teste e o seu comprimento inicial. Baixos valores de  $E$  implicam em filmes quebradiços; e o módulo de Young (MPa) é a relação entre a tensão de tração e a deformação na região elástica, cuja resposta do corpo-de-prova ao alongamento é crescente e linearmente proporcional à tração imposta. O módulo é um indicativo da rigidez do filme, isto é, quanto maior o valor, mais rígido é o filme (AOUADA, 2009; BRITO, 2013; DIAS, 2008). Os resultados obtidos para propriedades mecânicas nos sentidos longitudinal e transversal dos filmes encontram-se na Tabela 17.

As amostras que apresentaram a melhor combinação de propriedades mecânicas (Tabela 17), isto é, maior alongação e resistência, e menor módulo de Young, tanto no sentido longitudinal, como no transversal, foram as amostras FC e F CMC 2,5%. A amostra F CS 2,5% também apresentou resultados interessantes de propriedades mecânicas, no entanto, as amostras com a adição de 5% de fibras (CS ou CMC) se mostraram menos flexíveis, independente do sentido do ensaio (longitudinal ou transversal), pois apresentaram maiores valores de módulo de Young e menores valores de alongação em comparação ao FC e aos incorporados com 2,5% de fibras (CS ou CMC). A diminuição no alongamento após a incorporação de fibras também foi observada por outros autores (DE MORAES, 2009; GUIMARÃES, 2010; MACHADO et al., 2014).

**Tabela 17:** Propriedades mecânicas no sentido longitudinal e transversal das amostras de filmes produzidos em umidade relativa (UR) de 58%.

Propriedades mecânicas no sentido longitudinal			
Amostra	Resistência máxima a tração (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Modulo de Young (MPa)
FC	1,76 ± 0,61 <sup>a</sup>	76,10 ± 20,99 <sup>a</sup>	3,08 ± 1,29 <sup>a</sup>
F CMC 2,5%	0,76 ± 0,12 <sup>a</sup>	91,54 ± 11,36 <sup>a</sup>	1,02 ± 0,17 <sup>b</sup>
F CMC 5%	1,11 ± 0,51 <sup>a</sup>	33,79 ± 10,84 <sup>b</sup>	4,24 ± 0,33 <sup>a</sup>
F CS 2,5%	0,95 ± 0,03 <sup>a</sup>	42,87 ± 9,96 <sup>b</sup>	1,52 ± 0,33 <sup>b</sup>
F CS 5%	1,31 ± 0,65 <sup>a</sup>	41,51 ± 10,22 <sup>b</sup>	4,49 ± 0,29 <sup>a</sup>

Propriedades mecânicas no sentido transversal			
Amostra	Resistência máxima a tração (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Modulo de Young (MPa)
FC	0,70 ± 0,10 <sup>a</sup>	29,98 ± 3,75 <sup>b</sup>	2,54 ± 0,20 <sup>a, b</sup>
F CMC 2,5%	0,70 ± 0,28 <sup>a</sup>	63,33 ± 10,74 <sup>a</sup>	1,26 ± 0,34 <sup>c</sup>
F CMC 5%	0,73 ± 0,07 <sup>a</sup>	17,81 ± 1,48 <sup>b, c</sup>	3,56 ± 0,31 <sup>a</sup>
F CS 2,5%	0,66 ± 0,18 <sup>a</sup>	30,30 ± 3,34 <sup>b</sup>	2,34 ± 0,16 <sup>a, b, c</sup>
F CS 5%	1,72 ± 0,15 <sup>a</sup>	13,04 ± 2,80 <sup>c</sup>	1,87 ± 0,10 <sup>b, c</sup>

Média ± desvio padrão. Valores em letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa entre as amostras (Teste Tukey,  $p \leq 0,05$ ). FC- Filme controle; F CMC 2,5%- Filme com a incorporação de 2,5% de celulose microcristalina; F CMC 5%- Filme com a incorporação de 5% de celulose microcristalina; F CS 2,5%- Filme com a incorporação de 2,5% de casca de soja *in natura*; F CS 5%- Filme com a incorporação de 5% de casca de soja *in natura*. Fonte: O próprio autor.

## 6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

### 6.1 CONCLUSÕES

A extrusão reativa se mostrou um método alternativo tão eficaz quanto os métodos convencionais de extração de CMC. Além da agilidade e praticidade, se revelou menos poluente, pois não gerou grandes quantidades de efluentes como nos métodos tradicionalmente usados.

O tratamento de extrusão quando aplicado a CS sem a presença de reagentes (amostra CSE) causou uma pequena desestruturação do complexo lignocelulósico da CS, e resultou em características bem próximas às da CS, com decréscimo no índice de cristalinidade de 33% (CS) para 22% (CSE).

Na presença dos reagentes (NaOH (CSE-NaOH) e  $H_2SO_4$  (CSE- $H_2SO_4$ )), quando a extrusão foi realizada em uma única etapa, verificou-se uma maior desestruturação morfológica da CS, quando se comparou com a CSE, e se observou através das outras análises de caracterização aplicadas que houve o desarranjo do complexo lignocelulósico e a diminuição da quantidade de hemicelulose e lignina presente nestas amostras como verificado pelo FT-IR e por RMN.

A CMC foi obtida quando foi empregada a extrusão reativa em duas etapas sequenciais, na presença de NaOH e  $H_2SO_4$ . Aumentou-se o teor de celulose de 31,19% (CS) para 83,78% (CMC), a morfologia do material se alterou de forma significativa e a CMC apresentou fibras curtas e cilíndricas, com aspecto homogêneo na escala micrométrica. Na CMC, quando comparada à CS, verificou-se um aumento na estabilidade térmica, diminuição da densidade e higroscopicidade. O índice de cristalinidade da CS foi de 33% para 70% na CMC.

A CS e a CMC produzida a partir da CS neste trabalho foram incorporadas como reforço em filmes biodegradáveis de amido e glicerol produzidos via extrusão. No processamento de todas as formulações de filmes obteve-se a homogeneidade, boa processabilidade ausência de bolhas e rachaduras, para

aqueles que foram incorporados com CMC verificou-se uma melhor processabilidade.

Em relação à higroscopicidade dos filmes, a amostra F CS 2,5% se mostrou levemente menos higroscópica em comparação aos filmes FC e ao F CMC 2,5%, que apresentaram comportamento similar; e as amostras incorporadas com 5% de fibras (CS ou CMC) e 30% de glicerol foram as mais higroscópicas. A permeabilidade ao vapor de água dos filmes não foi afetada pela adição de CMC e apenas a adição de 5% de CS levou ao aumento da PVA dos filmes.

A incorporação de CMC (2,5%) melhorou a flexibilidade e alongação dos filmes, e a adição de 5% de fibras (CS e CMC) levou à produção de filmes mais quebradiços e menos flexíveis em comparação ao FC e aos incorporados com 2,5% de fibras.

## 6.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para a produção de CMC de resíduos agroindustriais com maior pureza e índice de cristalinidade seria necessário o estudo dos fatores que afetam a extrusão reativa, como temperatura, velocidade do parafuso, concentração e emprego de outros reagentes de branqueamento, como o peróxido de hidrogênio.

A incorporação de CS (2,5%) em filmes de amido tornou o filme menos higroscópico e a incorporação de CMC (2,5%) melhorou a flexibilidade e alongação dos filmes de amidos, entretanto, outros aspectos ainda precisam ser aprimorados, como as propriedades de barreira e mecânica destes filmes amido para que possam ter as mesmas características e sejam tão economicamente viáveis como aqueles provenientes de fontes não renováveis e não biodegradáveis.

## REFERÊNCIAS

- ABIOVE. **Associação Brasileira da Indústria de Óleos Vegetais**. Disponível em <[http://www.abiove.org.br/site/\\_FILES/Portugues/17122013-200132\\_12\\_12\\_2013\\_talking\\_points\\_\\_almoco\\_jornalistas\\_dezembro\\_2013\\_final\\_formatado.pdf](http://www.abiove.org.br/site/_FILES/Portugues/17122013-200132_12_12_2013_talking_points__almoco_jornalistas_dezembro_2013_final_formatado.pdf)> (Acessado em 23/12/2013).
- ABRAHAM, E.; DEEPA, B.; POTHAN, L.A.; JACOB, M.; THOMAS, S.; CVELBAR, U.; ANANDJIWALA, R. Extraction of nanocellulose fibrils from lignocellulosic fibres: A novel approach. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, p. 1468-1475, 2011.
- ADEL, A. M.; EL-WAHAB, Z. H. A.; IBRAHIM, A. A.; AL-SHEMY, M. Characterization of microcrystalline cellulose prepared from lignocellulosic material. Part I: Acid catalyzed hydrolysis. **Bioresource Technology** v. 101, p. 4446-4455, 2010.
- ADEL, A. M.; EL-WAHAB, Z. H. A.; IBRAHIM, A. A.; AL-SHEMY, M. Characterization of microcrystalline cellulose prepared from lignocellulosic material. Part II: Physicochemical properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, p. 676-687, 2011.
- Aditivos e Ingredientes. Celulose microcristalina ou, simplesmente, CMC. **Insumos**, local, n. 64, fascículo, p. 62-69. São Paulo, setembro/outubro, 2009. Disponível em <[http://www.insumos.com.br/aditivos\\_e\\_ingredientes/edicoes\\_materias.php?id\\_edicao=42](http://www.insumos.com.br/aditivos_e_ingredientes/edicoes_materias.php?id_edicao=42)> (Acessado em 26/09/2014).
- ALMEIDA, D. M. **Biofilme de blenda de fécula de batata e celulose bacteriana na conservação de fruta minimamente processada**. 2010. 284 fls. Tese de Doutorado (Doutorado em Processos Biotecnológicos Agroindustriais. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2010.
- ALVES, V. D.; FERREIRA, A. R.; COSTA, N.; FREITAS, F.; REIS, M. A. M.; & COELHO, I. M. Characterization of biodegradable films from the extracellular polysaccharide produced by *Pseudomonas oleovorans* grown on glycerol by product. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, p. 1582–1590, 2011.
- ALVES, G. S.; SAMPAIO, A. P. L.; ZAVOLSKI, C. A.; CEREDA, M. P.; NEVES, E. Estudo de material biodegradável de fécula de mandioca e de seus parâmetros de manufatura para embalagens de alimentos. **Citino**, v. 2, n.1, p. 17-27, jan./mar. 2012.
- AMBROS, L. Isotermas de sorção de farinha de jabuticaba: **Determinação experimental e avaliação de modelos matemáticos**. 2013. 46 fls. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2013.
- ASHORI, A.; NOURBAKHS, A. Performance properties of microcrystalline cellulose as a reinforcing agent in wood plastic composites. **Composites: Part B**, v. 41, p. 578-581, 2010.
- Associação Brasileira da Indústria do Plástico. Perfil 2012 indústria brasileira de transformação de material plástico. **ABIPLAST**, p. 48, São Paulo, 2012.

AOUADA, M. R.D. M. **Aplicação de nanopartículas em filmes utilizados em embalagens para alimentos**. 2009. 140 fls. Tese (Doutorado em Ciências). Universidade Federal De São Carlos. São Carlos, 2009.

AZEREDO, H. M. C.; DE MOURA, M. R.; MATTOSO, L. H. C.; AVENA-BUSTILLOS, R. J.; McHUGH, T. H. Propriedades mecânicas e de barreira de filmes nanocompósitos de quitosana e celulose microcristalina. **18 ° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciencia dos Materiais**, Porto de Galinhas, Novembro 2008.

BATTISTA, O. A.; SMITH, P. A. Microcrystalline cellulose. **Industrial and Engeneering Chemistry**, v. 54, n. 9, p. 20-29, september 1962.

BARDELLA, R. A.; ARCANJO, I. R. B.; CASTRO, J. D. B. As sacolas de polietileno e seu uso indiscriminado: Um estudo para a cidade de Anápolis. **VII Seminário de Pesquisa de Professores e VII Jornada de Iniciação Científica da UNUCSEH**, Anápolis, nov. 2012.

BLASI, D. A.; DROUILLARD, J.; TITGEMEYER, E. C.; PAISLEY, S. I.; BROUK, M. J.; **Soybean hulls: composition and feeding value for beefand dairy cattle**. Kansas State University, p. 18, 2000.

BLEDZKI, A. K.; JASZKIEWICZ, A.; SCHERZER, D. Mechanical properties of PLA composites with man-made cellulose and abaca fibres. **Composites: Part A**, v. 40, p. 404-412, 2009.

BONA, J. C. de. **Preparação e caracterização de filmes biodegradáveis a partir de blendas de amido com polietileno**. 2007. 115 fls. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2007.

BRITO, R. M. **Elaboração e caracterização de filmes a base de amido, gelatina, glicerol e óleo essencial**. 2013. 39 fls. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Tecnologia de Alimentos). Universidade Federal Tecnológica do Paraná. Londrina, 2013.

CARDOSO, M. A. P. **Modificação de fibra de casca de aveia por extrusão reativa para inclusão em laminados de amido/poli (adipato-tereftalato de butileno)**. 2014. 102 fls. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos). Universidade Estadual de Londrina. Londrina, 2014.

CARMO, J. R. do. **Produção de etanol e pectinases por *Kluyveromycesmarxianus* CCT 4086 utilizando resíduos do processamento do café (*Coffeaarabica* L.)**. 2013. 254 fls. Tese (Doutorado em Ciências de Alimentos). Universidade Federal de Lavras. Lavras, 2013.

CENI, G. C.; COLET, R.; PERUZZOLO, M.; WITSCHINSKI, F.; TOMICKI, L.; BARRIQUELLO, A. L.; VALDUGA, E. Avaliação de componentes nutricionais de cultivares de mandioca (*Manihot esculenta* crantz). **Alimentos e Nutrição**, v. 20, n. 1, p. 107-111, 2009.

CHEN, W.; XU, Y.; HWANG, W.; WANG, J. Pretreatment of rice straw using an extrusion/ extraction process at bench-scale for producing cellulosic ethanol. **Bioresource Technology**, n. 102, p. 10451-10458, 2011.

CIOLACU, D.; CIOLACU, F.; POPA, V. I. Amorphous cellulose - structure and characterization. **Celulose Chemistry and Technology**, v. 45, p. 13-21, 2011.

CONAB–**Companhia Nacional De Abastecimento**. Disponível em <<http://www.conab.gov.br/>> (Acessado em 09/10/2014 e 09/02/2015).

CORDI, L. **Estudo da biodegradação dos filmes de poli (ε-caprolactona), da blenda poli (ε-caprolactona)/ amido e do compósito poli (ε-caprolactona)/ amido/ pó de fibra de coco por fungos e bactérias**. 2008. 103 fls. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2008.

CORRÊA, I. C. M. **Propriedades termodinâmicas de desorção de água de farelo de soja**. 2011. 52 fls. Monografia (Graduação em Engenharia de Alimentos). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2011.

DA COSTA, D. L. M. **Produção por extrusão de filmes de alto teor de amido termoplástico de mandioca com poli(butileno adpato co-tereftalato) (PBAT)**. 2008. 92 fls. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos). Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2008.

DA SILVA, D. C.; KAZAMA, R.; FAUSTINO, J. O.; ZAMBOM, M. A.; DOS SANTOS, G. T.; BRANCO, A. F. Digestibilidade *in vitro* e *degradabilidade in situ* da casca do grão de soja, resíduo de soja e casca de algodão. **Acta Scientiarum Animal Sciences**, v. 26, n. 4, p. 501-506, 2004.

DA SILVA FILHO, E. D. **O Polissacarídeo natural celulose quimicamente modificada no uso da remoção de cátions e termoquímica da interação na interface sólido/líquido**. 2008. 197 fls. Tese (Doutorado em Ciências). Universidade de Campinas. Campinas, 2008.

DA SILVA, J. B.A.; PEREIRA, F. V.; DRUZIAN J. I. Cassava starch-based films plasticized with sucrose and inverted sugar and reinforced with cellulose nanocrystals. **Journal of Food Science**, v. 77, n. 6, p. 14-19, 2012

DE ARAÚJO, G. K. P. **Desenvolvimento de filmes biodegradáveis de amido incorporados com extrato de própolis**. 2014. 43 fls. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Tecnologia de Alimentos). Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2014.

DE CAMPOS, A. **Blendas de PVX/PCL foto/termo e biotratadas com fungos de solo (*Phanerochaete chrysosporium* e *Aspergillus fumigatus*)**. 2004. 126 fls. Dissertação (Mestrado em Ciências Biológicas). Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Rio Claro, 2004.

DE CAUX, L. S. **Modificações da celulose kraft branqueada de eucalipto por tratamento térmico e de radiação ultravioleta**. 2009. 146 fls. Dissertação

(Mestrado em Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, 2009.

DE LIMA, E. E.; SILVA, A. S.; FIGUEIREDO, M. D. F.; QUEIROZ, A. J. D. M.; Estudo das isotermas e calor isostérico de adsorção da farinha da coroa de frade. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 10, n. 2, p. 163-170, 2008.

DA SILVA, J. B. A.; PEREIRA, F. V.; DRUZIAN, J. I. Cassava starch-based plasticized with sucrose and inverted sugar and reinforced with cellulose nanocrystals. **Journal of Food Science**, v. 77, n. 6, p. 14-19, 2012.

DE MORAIS, J. O. **Propriedades de filmes de amido incorporados de nanoargilas e fibras de celulose**. 2009. 88 fls. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2009.

DE MORAIS, J. O. **Produção e caracterização de filmes de amido-glicerol-fibras de celulose elaborados por tape-casting**. 2013. 177 fls. Doutorado (Doutorado em Engenharia de Alimentos). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2013.

DEBIAGI, F. **Desenvolvimento de bendejas biodegradáveis de amido, bagaço de mandioca e ácool polivinílico com a incorporação de agentes antimicrobianos**. 2013. 176 fls. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia). Universidade Estadual de Londrina. Londrina, 2013.

DEBIAGI, F.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Efeito de Fibras Vegetais nas Propriedades de Compósitos Biodegradáveis de Amido de Mandioca Produzidos Via Extrusão. **Ciênc. Agrotec.**, Lavras, v. 34, n.6, p. 1522-1529, nov./dez., 2010.

DEBIAGI, F.; IVANO, L. R. P. F. M.; NASCIMENTO, P. H. A.; MALI, S. Starch biodegradable packaging reinforced with lignocelulosic fibers from agroindustrial wastes. **BBR-Biochemistry and Biotechnology Reports**, Londrina, v. 1, n. 2, p. 57-67, 2012.

DE PAOLI, M.A. Degradação e estabilização de polímeros, ed. 2, **Chemkeys**, Brasil, 2008. Disponível em <<http://www.chemkeys.com/blog/wp-content/uploads/2008/09/polimeros.pdf>>(Acessado em junho de 2013).

DE MELO, J. C. P. **Síntese e caracterização de derivados da celulose modificada com anidridos orgânicos- adsorção e termodinâmica de interação com cátions metálicos**. 2007. 95 fls. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Química Inorgânica). Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2007.

DE OLIVEIRA, T. G. **Desenvolvimento de filmes biodegradáveis à base de proteína da torta de mamona (*Ricinus communis* L.) modificada com glixal e reforçados com fibras de celulose**. 2013. 88 fls. Dissertação (Mestrado em Ciências). Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2013.

DETMANN, E.; DE SOUZA, M. A.; VALADARES FILHO, S. D. C.; DE QUEIROZ, A. C.; BERCHIELLI, T. T.; SALIBA, E. D. O. S.; CABRAL, L. D. S.; PINA, D. D. S.; LADEIRA, M. M.; AZEVEDO, J. A. G. **Métodos de análises de alimentos: INCT-Ciência Animal**. Viçosa: Suprema Gráfica e Editora, 2012, p. 214.

DIAS, A. B. **Desenvolvimento e caracterização de filmes biodegradáveis obtidos de amido e de farinha de arroz**. 2008. 116 fls. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2008.

DO PRADO, N. R. T. **Blendas de amido e hidroxipropil metilcelulose reforçadas com nanocristais de celulose**. 2013. 78 fls. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia da Madeira). Universidade Federal de Lavras. Lavras, 2013.

DOGNAN, N.; McHUGH, T. H. Effects of microcrystalline cellulose on functional properties of hydroxypropyl methyl cellulose microcomposite films. **Journal of Food Science**, v. 72, n. 1, 2007.

DOS SANTOS, R. M. **Extração e caracterização de nanocristais de celulose a partir de folhas de abacaxi**. 2013. 80 fls. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, 2013.

FLAUZINO NETO, W. P. **Extração e caracterização de nanocristais de celulose a partir de casca de soja, e sua aplicação como agente de reforço em nanocompositos poliméricos utilizando carboximetilcelulose como matriz**. 2013. 92 fls. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2013.

FLAUZINO NETO, W. P.; SILVÉRIO, H. A.; DANTAS, N. D.; PASQUINI, D. Extration and characterization of cellulose nanocrystals from agroindustrial residue-Soyhulls. **Industrial Crops and Products**, v. 42, p. 480-488, 2013.

FORD, E.N. J.; MENDON, S.K.; THAMES, S. F.; RAWLINS, J W. X-ray Diffraction of Cotton Treated with Neutralized Vegetable Oil-based Macromolecular Crosslinkers. **Journal of Engineered Fibers and Fabrics**, v. 5, 2010.

GALDEANO, M. C.; WIHELM, A. E.; GROSSMANN, M. V.; MALI, S. Efeito do processamento e das condições ambientais nas propriedades de materiais biodegradáveis de amido de aveia. **Polímeros**, v. 24, n. 1, p. 80-87, 2014.

GARCÍA, N. L.; FAMÁ, L.; DUFRESNE, A.; ARANGUREN, M.; GOYANES, S. A comparison between the physico-chemical properties of tube and cereal starches. **Food Research International**, v. 42, p. 976-982, 2009.

GIACOMELLI, V. S. **Morfologia, propriedades térmicas e mecânicas de filmes de proteína isolada de soja / dodecilsulfato de sódio / policaprolactona-triol**. 2005. 75 fls. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2005.

GUIMARÃES, J. L. **Preparação e caracterização de compósitos de amido plastificado com glicerol e reforçados com fibras naturais vegetais**. 2010. 190

fls. Tese (Doutorado em Engenharia). Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2010.

GURGEL, L. V. A. **Mercerização e modificação química de celulose e bagaço de cana-de-açúcar com anidro succínico e trietilenotetramina: Preparação de novos materiais quelantes para adsorção de Pb (II), Cd (II), Cr (VI) e Cu (II)**. 2007. 203 fls. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, 2007.

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J-L. Edible Wheat Gluten Films: Influence of the main process variables on film properties using response surface methodology. **Journal of Food Science**, v.57, n.1, p.190-195, 1992.

GONZAGA, F. M. **Estudo da influência do tratamento alcalino/mecânico nas propriedades mecânicas de compósitos de fibras curtas de sisal/epóxi**. 2014.65 fls. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Materiais). Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2014.

GRABOWSKA, B. Thermal degradation of biopolymer binders: the example of starch-poly (acrylic acid). **Archives of Foundry Engineering**, v. 10, p. 221-224, 2010.

HAAFIZ, M. K. M.; EICHHORN, S. J.; HASSAN, A.; JAWAID, M. Isolation and characterization of microcrystalline cellulose from oil palm biomass residue. **Carbohydrate Polymers**, v. 93, p. 628-634, 2013.

HARPER, J. M. *Extrusion of Foods*, **Boca Raton: CRC Press**,v.1, p. 13, 1981.

IBRAHIM, M. M.; EL-ZAWAWY, W. K.; JÜTKE, Y.; KOSCHELLA, A.; HEINZE, T. Cellulose and microcrystalline cellulose from rice straw and banana plant waste: preparation and characterization. **Springer Science**, v. 20, p. 2403-2416, 2013.

JOHAR, N.; AHMAD, I.; DUFRESNE, A. Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk. **Industrial Crops and Products**, v. 37, p. 93-99, 2012.

JUSTEN JUNIOR, A. A.; VIEIRA, K. M.; CORONEL, D. A. Eficiência dos mercados da soja no Brasil (2004-2010). **Organizações Rurais & Agroindustriais**, Lavras, v. 15, n. 2, p. 180-193, 2013.

KARNITZ JUNIOR, O. **Modificação química do bagaço de cana e celulose usando anidrido do EDTA. Uso destes materiais na adsorção de metais pesados em solução aquosa**. 2007. 128 fls. Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos). Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, 2007.

KARUNABITHY, C.; MUTHUKUMARAPPAN, K. Optimization of swit chagrass and extruder parameters for enzymatic hydrolysis using response surface methodology. **Industrial Crops and Products**, v. 33, p. 188-199, 2011.

LAMSAL, B.; YOO, J.; BRIJWANI, K.; ALAVI, S. Extrusion as a termo-mechanical pre-treatment for lignocellulosic ethanol. **Biomass and Bioenergy**, n. 34, p. 1703-1710, 2010.

LARSSON, T.; WIKHOLM, K.; IVERSEN, T. A C/MAS <sup>13</sup>C NMR investigation of molecular ordering in celluloses. **Carbohydrate Research**, v. 302, p. 19-25, 1997.

LEMONS, E. M. F. **Avaliação e caracterização de membranas de celulose microcristalina regenerada para uma potencial aplicação em cicatrização de feridas crônicas**. 2008. 82 fls. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Rede Temática em Engenharia de Materiais. Ouro Preto, 2008.

LENGOWSKI, E. C. **Caracterização da cristalinidade de celulose através de espectroscopia no infravermelho e análise multivariada**. 2012. 109 fls. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal). Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2012.

LEPPÄNEN, K.; ANDERSSON, S.; TORKKELI, M.; KNAAPILA, M.; KOTELNIKOVA, N.; SERIMAA, R. Structure of cellulose and microcrystalline cellulose from various wood species, cotton and flax studied, by X ray scattering. **Cellulose**, v. 16, p. 999-1015, 2009.

LI, Y.; RAGAUSKAS, A. J. **Advances in diverse industrial applications of nanocomposites**. Intech, p. 550, 2011.

LOPES, G. D. A. **Uso energético de resíduos madeireiros em um pólo de produção de cerâmicas vermelhas do estado de São Paulo**. 2012. 101 fls. Tese (Doutorado em Ciências). Universidade de São Paulo. Piracicaba, 2012.

LOPES, G. H. **Síntese de poliuretano termoplástico modificado com poss via extrusão reativa**. 2010. 80 fls. Dissertação (Mestrado em Materiais). Universidade de Caxias do Sul. Caxias do Sul, 2010.

MA, X.; CHANG, P.R.; YU, J. Properties of biodegradable thermoplastic pea starch/carboxymethyl cellulose and pea starch/microcrystalline cellulose composites. **Carbohydrate polymers**, v.72, n.3, p. 369-375, 2008.

MACHADO, B. A. S.; REIS, J. H. O.; DA SILVA, J. B.; CRUZ, L. S.; NUNES, I. L.; PEREIRA, F. V.; DRUZIAN, J. I. Obtenção de nanocelulose da fibra de coco verde e incorporação em filmes biodegradáveis de amido plastificados com glicerol. **Química Nova**, v. 37, n. 8, p. 1275-1282, 2014.

MACHADO, B. A. S. **Desenvolvimento e Caracterização de Filmes Flexíveis de Amido de Mandioca com Nanocelulose de Coco**. 2011. 163 fls. Dissertação (Mestrado em Ciências de Alimentos). Universidade Federal da Bahia. Salvador, 2011.

MAHESWARI, C. U.; REDDY, K. O.; MUZENDA, E.; GUDURI, B. R.; RAJULU, A. V. Extraction and characterization of cellulose microfibrils from agricultural residue - *Cocos nucifera* L. **Biomass and Bioenergy**, n. 46; p. 555 - 563, 2012.

MANDARINO, J. M. G.; ROESSING, A. C. **Tecnologia para produção do óleo de soja: descrição das etapas, equipamentos, produtos e subprodutos**. Embrapa Soja. p. 40. Londrina, 2001.

MALI, S.; SAKANAKA, L. S.; YAMASHITA, F.; GROSSMANN, M. V. E. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. **Carbohydrate Polymers**, v. 60, p. 283-289, 2005.

MALI, S., KARAM, L. B., RAMOS, L. P.; GROSSMANN, M. V. E. Relationships among the composition and physicochemical properties of starches with the characteristics of their films. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 52, n. 25, p. 7720-7725, 2004.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 31, n. 1, p.137-156, 2010.

MARENGO, V. A.; VERCELHEZE, A. E. S.; MALI, S. Compósitos biodegradáveis de amido de mandioca e resíduos da agroindústria. **Química Nova**, São Paulo, v. 36, n.5, 2013.

MARIANO, M. **Obtenção, caracterização e aplicação de nanocristais de celulose obtidos a partir do sisal**. 2013. 116 fls. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2013.

MARQUES, P. T. **Propriedades térmicas, mecânicas e reológicas de filmes de amido de mandioca: efeito da adição de plastificante e de agentes reticulantes**. 2005. 138 fls. Tese (Doutorado em Ciências). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2005.

MARTINS, M.A.; FORATO, L.A.; MATTOSO, L.H.C.; &COLNAGO, L.A. A solid state <sup>13</sup>C high resolution NMR study of raw and chemically treated sisal fibers. **Carbohydrate Polymers**, v. 64, p. 127–133, 2006.

MATHEW, A. P.; OKSMAN, K.; SAIN, M. Mechanical properties of biodegradable composites from poly lactic acid (PLA) and microcrystalline cellulose (mcc). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 97, p. 2014-2025, 2005.

MATOS, E. B. de. Comportamento e meio ambiente - Um estudo comportamental da intenção de não uso das sacolinhas de plástico. **REGE**, São Paulo, v. 20, n. 2, p. 217-232, abr./jun. 2013.

MEGIATTO JUNIOR, J. D. **Fibras de sisal: Estudo de propriedades e modificações químicas visando aplicação em compósitos de matriz fenólica**. 2006. 272 fls. Tese (Doutorado em Ciências). Universidade de São Paulo. São Carlos, 2006.

MEIRA, V. C. R. S. **Preparação e caracterização de filmes de amido modificado por reticulação, acetilação e com adição de lipídeos e celulose bacteriana**.

2012. 199 fls. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2012.

MENEZES, C. C.; BORGES, S. V.; CIRILLO, M. Â.; QUEIROZ, F.; VILELA, C. P.; MARQUES, R.; CALHEIROS, C. A. Análise de cor de diferentes formulações de doce em massa de goiaba da cultivar Pedro Sato. **XVI Congresso de Pós-Graduação da UFLA**, p. 1-6, outubro 2007.

MERCI, A.; OBARA-DOI, S. M. **Descoloração de remazol brilliant blue BB 133% através de basidiomicetos e de adsorção em resíduos lignocelulósicos**. 2013. 63 fls. Monografia (Especialização em Bioquímica Aplicada). Universidade Estadual de Londrina. Londrina, 2013.

MOAD, G. Chemical modification of starch by reactive extrusion. **Progress in Polymer Science**, n. 36, p. 218-237, 2011.

MOREIRA, F. K. V. **Desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos biodegradáveis a partir de pectina, amido e nanofibras de celulose**. 2010. 213 fls. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2010.

MOREIRA, M. A. Parentesco na seleção para produtividade e teores de óleo e proteína em soja via modelos mistos. **Pesquisa agropecuária brasileira**, Brasília, v. 48, n. 9, p. 1246-1253, set 2013.

MOTA, R. D. P. **Elaboração e caracterização de filmes biodegradáveis através de blenda polimérica de amido de lírio-do-brejo (*hedychium coronarium*) e de amido de fruto-do-lobo (*Solanum lycocarpum* St. Hill)**. 2009. 116 fls. Dissertação (Mestrado em Ciências Moleculares). Universidade Estadual de Goiás. Anápolis, 2009.

MÜLLER C. M.O.; YAMASHITA, F.; LAURINDO, J. B. Evaluation of the effects of glycerol and sorbitol concentration and water activity on the water barrier properties of cassava starch films through a solubility approach. **Carbohydrate Polymers**, v. 72 p. 82–87, 2008.

MÜLLER C. M.O.; YAMASHITA, F.; LAURINDO, J. B. Effect of cellulose fibers addition on the mechanical properties and water vapor barrier of starch-based films. **Food Hydrocolloids**, v. 23 , p.1328–1333, 2009.

NEIRO, E. da S.; NANNI, M. R.; ROMAGNOLI, F.; CAMPOS, R. M.; CEZAR, E.; CHICATI, M. L.; OLIVEIRA, R. B. de. Análise de cor para discriminação de seis variedades de cana-de-açúcar em quatro épocas de colheita no ano. **Anais XVI Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto**, p. 274-282, Foz do Iguaçu, abr. 2013.

NELSON, D. L.; COX, M. **Lehninger–Princípios de Bioquímica**. 3ed. São Paulo: Sarvier, 2002.

OJEDA, T. F. M. **Biodegradabilidade de materiais poliméricos**. 2008. 137 fls. Tese (Doutorado em Ciências do Solo). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2009.

OHWOAVWORHUA, F.O.; ADELAKUN, T.A. Some Physical Characteristics of Microcrystalline Cellulose Obtained from Raw Cotton of *Cochlospermum planch.* **Tropical Journal of Pharmaceutical Research**, v.4, n.2, p. 501-507, 2005.

PARISE, A. **Série retrospectiva, perspectiva 2014 mostra a safra recorde de soja no Brasil**. Publicado em 18/12/2013. Disponível em <<http://sojabrasil.ruralbr.com.br/noticia/2013/12/serie-retrospectiva-perspectiva-2014-mostra-a-safra-recorde-de-soja-no-brasil-4367256.html>> (Acessado em 23/12/2013).

PEREIRA, C. G.; COLLA, J. N.; CARMINATTI, L. P.; ZILLI, M. B.; KOENIG, F. Estudo de novos polímeros biodegradáveis para a aplicação no segmento de utilidades domésticas. **I Congresso de Pesquisa e Extensão da Faculdade da Serra Gaúcha**, Caxias do Sul, 2013.

PINHEIRO, L. C. de M.; GOOD GOD, P. I. V.; FARIA, V. R.; OLIVEIRA, A. G.; HASUI, A. A.; PINTO, E. H. G.; ARRUDA, K. M. A.; PIOVESAN, N. D.; ROJAS, M. J. **Produção de etanol e hidrolisado protéico da casca de soja**. 2012. 89 fls. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2012.

PSOMIADOU, E.; ARVANITTOYANNIS, I.; YAMAMOTO, N. Edible films made from natural resources; microcrystalline cellulose (MCC), methylcellulose (MC) and corn starch and polyols-part 2. **Carbohydrate Polymers**, v. 31, p. 193-204, 1996.

QUADROS, A. R. B.; MOREIRA, I.; PAIANO, D.; RIBEIRO, C. R.; SILVESTRIM, N.; FURLAN, A. C. Avaliação nutricional da casca de soja integral ou moída, ensilada ou não, para suínos em fase de crescimento. **Acta Scientiarum Animal Sciences**, v. 29, n. 1, p. 31-38, Maringá, 2007.

QUIRIJNS, E. J.; VAN BOXTEL, A. J. B.; VAN LOON, W. K. P.; VAN STRATEN, G. Sorption isotherms, GAB parameters and isosteric heat of sorption. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 85, p. 1805-1814, 2005.

RAMBO, C. R. Materiais avançados inspirados na natureza: estruturas celulares, fibras e compósito. **Exacta**, v. 4, n. 1, p. 95-103, São Paulo, jan./jun. 2006.

RAMIRES, C. E.; MEGIATTO JR., J. D.; GARDRAT, C.; CASTELLAN, A., FRIOLLINI, E. Biocompósito de matriz glioxal-fenol reforçada com celulose microcristalina. **Polímeros**, v. 20, n. 2, p. 126-133, 2010.

RAMÍREZ, M. G. L. **Desenvolvimento de Biocompósitos de Amido Termoplástico Reforçados por Fibra de Coco Verde**. 2011. 148 fls. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal). Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2011.

RAMÍREZ, M. G. L.; SATYANARAYANA, K. G.; IWAKIRI, S.; MUNIZ, G. B. D.; TANOBE, V.; FLORES-SAHAGUN, T. S. Study of the properties of biocomposites.

Part I. Cassava starch-green coir fibers from Brazil. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, p-1712-1722, 2011.

RAPHAEL, E. **Eletrólitos sólidos poliméricos a base de amidos de mandioca: nativo, acetilado e oxidado-acetilado**. 2006. 123 fls. Dissertação (Mestrado em Físico-Química). Universidade de São Paulo. São Carlos, 2006.

ROCHA, G. O. **Obtenção e caracterização de filmes biodegradáveis a partir de misturas de amido de mandioca e extrato protéico de soja**. 2009. 89 fls. Dissertação (Mestrado em Ciências). Universidade Federal Rural Do Rio De Janeiro. Seropédica, 2009.

ROSA, S. M. L. **Estudo das propriedades de Compósitos de Polipropileno com Casca de Arroz**. 2007. 92 fls. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2007.

ROSA, S. M. L. **Isolamento de nanocristais de celulose de resíduos agrícolas e emprego em nanocompósitos de polipropileno**. 2012. 116 fls. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2012.

SALIBA, E. D. O. S.; RODRIGUEZ, N. M.; DE MORAIS, S. A. L.; PILÓ-VELOSO, D. Ligninas - Métodos de obtenção e caracterização química. **Ciência Rural**, v. 31, n. 5, p. 917 - 928, 2001.

SANCHES-GARCIA, M. D.; GIMENEZ, E.; LAGARON, J. M. Morphology and barrier properties of solvent cast composites of termoplastic biopolymers and purified cellulose fibers. **Carbohydrate Polymers**, v. 71, p. 235-244, 2008.

SANTOS, F. A.; TAVARES, M. I. B. Preparo e caracterização de filmes obtidos a partir de poli (ácido láctico) e celulose microcristalina. **Polímeros**, v. 23, n. 2, p. 229-235, 2013.

SCAPIM, M. R. D. S. **Produção, caracterização, aplicação e biodegradabilidade de filmes de blendas de amido e poli(butileno adipato co-tereftalato) produzidos por extrusão**. 2009. 142 fls. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos). Universidade Estadual de Londrina. Londrina, 2009.

SEEFELDT, A, T. **Obtenção de nanocompósitos de poli (ácido láctico) e nanocristais de celulose de casca de soja**. 2012. 58 fls. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2012.

SCHEIBE, A. S. **Produção e caracterização de embalagem biodegradável de amido de mandioca e fibras usando a técnica de tape-casting**. 2012. 154 fls. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2012.

SCHIMIDT, V. C. R. **Desenvolvimento de bandejas biodegradáveis a partir de fécula de mandioca, calcário e fibra de celulose**. 2006. 76 fls. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2006.

SEGAL, L., CREELY, J. J., MARTIN JR, A. E., et al., An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Nature Cellulose Using the X-ray Diffractometer, **Textile Research Journal**, v. 29, p. 786-794, 1959.

SHIMAZU, A. A.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E. Efeitos Plastificantes e Antiplastificante do Glicerol e do Sorbitol em Filmes Biodegradáveis de Amido de Mandioca. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 28, n.1, Londrina, p. 79-88, jan./mar. 2007.

SILVA, B. A. N. A casca de soja e sua utilização na alimentação animal. **Revista Eletrônica Nutritime**, v. 1, p. 59-68, jul./ago. 2004.

SILVA, M. C. G. da. **Morfologia e biodegradação de compósitos de poli ( $\epsilon$ -caprolactona) com fibra de coco verde**. 2009. 111 fls. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2009.

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

SILVÉRIO, H. A.; FLAUZINO NETO, W. P.; DANTAS, N. O.; PASQUINI, D. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from corncob for application as reinforcing agent in nanocomposites. **Industrial Crops and Products**, v. 44, p. 427-436, 2013.

SOARES, R. M. D.; LIMA, A. M. F.; OLIVEIRA, R. V. B.; PIRES, A. T. N.; SOLDI, V. Thermal degradation of biodegradable edible films based on xanthan and starches from different sources. **Polymer Degradation and Stability**, v. 90, p. 449-454, 2005.

SOARES, R. M. D.; SCREMIN, F. F.; SOLDI, V. Thermal stability of biodegradable films based on soy protein and corn starch. **Macromolecular Symposia**, v. 229, p. 258-265, 2005.

SOYKEABKAEW, N.; LAOSAT, N.; NGAOKLA, A.; YODSUWAN, N.; TUNKASIRI, T. Reinforcing potential of micro- and nano-sized fibers in the starch-based biocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 72, p. 845-852, 2012.

SOUZA, N. F.; PINHEIRO, J. A.; BRÍGIDA, A. I. S.; DE MORAIS, J. P. S.; DE SOUZA FILHO, M. D. S. M.; ALEXANDRE, L. C.; ROSA, M. D. F. Nanocristais e lignina obtidas de fibras do mesocarpo do dendê. **12 ° Congresso Brasileiro de Polímeros**, 2013.

STEINMACHER, N. C.; HONNA, F.A. ; GASPARETTO, A.V. ; ANIBAL, D.; GROSSMANN, M.V.E. Bioconversion of brewer s spent grains by reactive extrusion and their application in bread-making. **Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie / Food Science and Technology**, v. 46, p. 542-547, 2012.

STERK, H.; SATTLER, W.; ESTERBAUER, H. Investigations of lignocellulosic materials by the carbon-13 NMR CP MAS method. **Carbohydrate Resource**, v. 164, p. 85–95, 1987.

SUEIRO, A. C.; MALI, S. Propriedades físico-químicas e funcionais da casca de aveia "in natura" e branqueada. **Biochemistry and Biotechnology Reports**, v. 2, n. 3, p. 253-256, 2013.

SUN, X.F.; XU, F.; SUN, R.C; FOWLER; P.; BAIRD, M.S.Characteristics of degraded cellulose obtained from steam-exploded wheat straw. **Carbohydrate Research**, v. 340, p. 97-106, 2005.

TANOBE, V. O. D. M. **Desenvolvimento de sorventes à base de espumas de poliuretanos flexíveis para o setor do petróleo**. 2007. 153 fls. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciências dos Materiais). Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2007.

TASKER, S.; BADYAL, J.P.S.; BACKSON, S.C.E.; RICHAARDS, R.W. Hydroxyl accessibility in celluloses. **Polymer**, vol. 35, pag. 4717, 1994.

TELLES, M. R. **Produção, propriedades e aplicações dos bioplásticos**. 2010. 54 fls. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Tecnologia em Biocombustíveis). Faculdade de Tecnologia de Jaboticabal. Jaboticabal, 2010.

TEIXEIRA, E. M.; DA RÓZ, A. L.; CARVALHO, A. J. F.; CURVELO, A. A. S. The effect of glicerol/sugar/water and sugar/water mixtures on the plasticization of thermoplastic cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 69, p. 619-624, 2007.

TEIXEIRA, P. R. S. **Filmes híbridos nanoestruturados a base de celulose microcristalina fosfatada: síntese e caracterização**. 2013. 87 fls. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Ciências de Materiais). Universidade Federal do Piauí. Teresina, 2013.

TITA, S. P. S.; DE PAIVA, J. M. F.; GROLLINI, E. Resistência ao impacto e outras propriedades de compósitos lignocelulósicos: matrizes termofixas fenólicas reforçadas com fibras de bagaço de cana-de-açúcar. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, n. 4, p. 228-239, 2002.

TEODORO, K. B. R.; TEIXEIRA, E. DE M.; CORRÊA, A. C.; DE CAMPOS, A.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. Whiskers de fibra de sisal obtidos sob diferentes condições de hidrólise ácida: efeito do tempo e da temperatura de extração. **Polímeros**, v. 21, n. 4, p. 280-285, 2011.

VALENTE, B. R. **Desenvolvimento de comprimidos de liberação entérica contendo omeprazol**. 2010. 111 fls. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Farmácia). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2010.

VASQUES, C. T. **Preparação e caracterização de filmes poliméricos a base de amido de milho e polipirrol para aplicação como biomaterial**. 2007. 143 fls. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2007.

WOLF, W.; SPIESS, W. E. L.; JUNG, G. The water-vapour sorption isotherms of microcrystalline cellulose (MCC) and of purified potato starch. Results of a collaborative study. **Journal of Food Engineering**, v. 3, p. 51-73, 1984.

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

YANG, L.; RAGAUSKAS, A. J. **Cellulose nano whiskers as a reinforcing filler in polyurethanes, advances in diverse industrial applications of nanocomposites**. InTech, 2011.

YOO, J.; ALAVARI, S.; VADLANI, P.; AMMANOR-BOADU, V. Thermo-mechanical extrusion pretreatment for conversion of soybean hulls to fermentable sugars. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 7583-7590, 2011.

ZAMBOM, M. A.; SANTOS, G. T. dos S.; MODESTO, E. C.; ALCALDE, R. C.; GONÇALVES, G. D.; SILVA, D. C. da; SILVA, K. T. da; FAUSTINO, J. O. Valor nutricional da casca do grão de soja, farelo de soja, milho moído e farelo de trigo para bovinos. **Acta Scientiarum**, Maringá, v. 23, n. 4, p. 937-943, 2001.

## **ANEXOS**

O artigo anexado a seguir foi escrito com dados extraídos da dissertação apresentada e foi enviado para a revista Food Research International.

**PROPERTIES OF MICROCRYSTALLINE CELLULOSE EXTRACTED FROM  
SOYBEAN HULLS BY REACTIVE EXTRUSION**

*AlineMerci<sup>a</sup>, Alexandre Urbano<sup>b</sup>, Maria Victória E. Grossmann<sup>c</sup>, Cesar A. Tischer<sup>a</sup> and  
Suzana Mali<sup>a\*</sup>*

<sup>a</sup> Department of Biochemistry and Biotechnology, CCE, State University of Londrina, PO  
BOX 6001, 86051-990, Londrina - PR, Brazil. <sup>b</sup> Department of Physics, CCE, State  
University of Londrina. <sup>c</sup> Department of Food Science and Technology, CCA, State  
University of Londrina.

**Abstract**

The objectives of this study were to produce microcrystalline cellulose (MCC) from soybean hulls (SH) employing a simple method based on reactive extrusion, and to characterize the product according its microstructure, morphology, crystallinity and thermal stability. MCC was obtained from SH after a two-step extrusion process; in the first step, the SH was extruded with sodium hydroxide (NaOH), followed by extrusion with sulfuric acid (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) in the second step. The MCC produced from SH by reactive extrusion was composed of short and rod shaped fibers, with a cellulose content of 83.79% and a crystallinity index of 70%. Reactive extrusion is an alternative and effective method for the production of MCC from lignocellulosic residues, and has the advantages of simplicity and was less polluting than conventional methods.

**Keywords:** agro-industrialresidue; crystallinity;lignocellulosic complex

---

\* To whom correspondence should be addressed: Tel: +55 43 3371-4270, Fax: +55 43 3371-4054, E-mail: smali@uel.br

## 1. Introduction

Recently, increased interest in the conversion of lignocellulosic agro-industrial residues into marketable products without competition with the food supply chain has arisen (Alemdar & Sain, 2008; Flauzino Neto, Silvério, Dantas & Pasquini, 2013; Cardenas-Toro, Alcazar-Alay, Foster-Carneiro & Meireles, 2014). Soybean hulls are an important agro-industrial residue in Brazil, represent approximately 8% of the whole seed and are the main byproduct of the soybean processing industry, obtained from the initial processing steps (Gnanasambandam & Proctor, 1999). Soy is one of the principal agricultural products in the world with an annual production of approximately 86.1 million tons in Brazil for the 2014/2015 harvest (CONAB, 2014).

The chemical composition of soybean hull depends on the efficiency of the dehulling process, so the soybean hulls may contain variable amounts of cellulose (29–51%), hemicelluloses (10-25%), lignin (1–4%), pectins (4–8%), proteins (11–15%), and minor extractives (Mielenz, Bardsley & Wyman, 2009; Yoo, Alavi, Vadlani & Amanor-Boadu, 2011; Rojas, Siqueira, Miranda, Tardioli & Giordano, 2014). The low lignin content makes this residue an attractive source for the extraction of cellulose and its derivatives.

Cellulose is the most abundant biopolymer in nature. It is a linear homopolymer of  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)-D-glucopyranose with a high degree of polymerization (DP) between 200 and 12,000 that depends on the origin of the cellulose. Cellobiose is the basic structural unit of cellulose, consisting of two units of 4-O- $\beta$ -D-glucopyranosyl- $\beta$ -D-glucopyranose. In nature, the cellulose molecular chains are biosynthesized and self-assembled into microfibrils that comprise crystalline and amorphous domains (Nishiyama, 2009; MohamadHaafiz, Eichhorn, Hassan & Jawaid, 2013). A single lignocellulosic fiber is a three dimensional, hygroscopic

composite composed mainly of cellulose, hemicelluloses, and lignin with minor amounts of protein, extractives and inorganics (Ibrahim, El-Zawawy, Jüttke, Koschella & Heinze, 2013).

When cellulose from different sources (wood, cotton or lignocellulosic residues) is subjected to acid hydrolysis using diluted mineral acids, the amorphous fractions of the cellulose chains are removed, resulting in MCC (microcrystalline cellulose) or NCC (nanocrystalline cellulose) (Adel, El-Wahab, Ibrahim & Al-Shemy, 2011; MohamadHaafiz et al., 2013). There are several different ways of pretreating the lignocellulosic biomass, and the effect of the pretreatment has been described as a disruption of the cell-wall matrix including the connection between cellulose, hemicellulose and lignin, as well as the depolymerization and solubilization of the hemicellulose polymers (Ibrahim et al., 2013).

The conventional process for extracting MCC requires an excessive amount of reagents and causes water pollution, consequently increasing the manufacturing cost because of effluent treatment. Extrusion technology is a high-temperature, short-duration process with the advantage of high versatility and absence of effluents (Harper, 1981). Extrusion processing can provide a unique continuous reactor environment for a combination of thermo-mechanical and chemical treatment of the lignocellulosic biomass with higher throughput and solid levels (Lamsal, Yoo, Brijwani & Alavi, 2010). Thus, this technology could be applied to the extraction of cellulose from lignocellulosic residues, employing a process with a lower moisture content than the conventional methods. In a patent, Hanna, Biby and Miladnov (2001) reported the use of reactive extrusion for production of MCC from pure cellulose or lignocellulosic residues, however, no other reports in the literature exist for the use of reactive extrusion to obtain microcrystalline cellulose.

MCC has been largely used in food, cosmetic and medical industries as a water-retainer, a suspension stabilizer, a flow characteristics controller in the systems used for final products, and in polymer composites as a reinforcing agent (Ashori& Nourbakhsh, 2010)

The objectives of this study were to produce MCC from soybean hulls employing a simple method based on reactive extrusion, and to characterize the product according its microstructure, morphology, crystallinity and thermal stability.

## **2. Materials and methods**

### *2.1 Materials*

Soybean hulls were kindly provided by SL Alimentos (Mauá da Serra -Paraná, Brazil) and dried (45°C) and milled to yield particles < 0.30 mm. Insoluble dietary fiber (IDF) were determined according to AACC method (AACC method 32-07). Cellulose was determined by Updegraff's (1969) method and the lignin content by the Technical Association of the Pulp and Paper Industry's (TAPPI T222 om-88) method. As the IDF fraction in grains is composed of cellulose, hemicelluloses and lignin (Chawla & Patil, 2010; Staffolo, BevilacquaRodríguez&Albertengo, 2012), hemicelluloses were calculated as IDF minus the cellulose+lignin content.

### *2.2. Methods*

#### *2.2.1. Reactive extrusion*

The soybean hulls were subjected to a reactive extrusion process employing four different treatments, according to the reagents employed (Table 1) and, in all cases, the samples were prepared and allowed to stand for 1 h in sealed plastic bags before extrusion.

The ESH sample (Table 1) was extruded without any reagent other than water, resulting in a final moisture content of 32% (g/g). The ESH-NaOH and ESH- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> samples (Table 1) were prepared by a single step extrusion process using NaOH and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, respectively; the reagents were dissolved in distilled water and mixed with the soybean hulls, resulting in a final moisture content of 32% (g/g). The MCC (microcrystalline cellulose) sample was obtained from the SH after a two-step extrusion process, in the first step, the SH was extruded with NaOH, followed by extrusion with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in the second step.

All of the samples were extruded in a single screw extruder (AX Plastics, Diadema-SP, Brazil) with a screw diameter of 1.6 cm and a screw length/diameter ratio (L/D) of 40, with four heating zones and a matrix 0.8 cm in diameter. The temperature in all zones was 110 °C and the screw speed was 100 rpm. After each extrusion step, all samples were subjected to five consecutive washings with distilled water at 80 °C (1.25 to 2.50 mL of water / g sample), then the samples were dried in a ventilated oven at 40 °C (035 Marconi MA – São Paulo-SP, Brazil) and milled to yield particles from 100 – 180 µm. The effluents obtained after washing the NaOH extruded materials were used to neutralize the effluents obtained after washing the H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> extruded materials.

### *2.2.2 Characterization of MCC*

#### *2.2.2.1 Scanning electron microscopy (SEM)*

The SEM analyses were performed with a FEI Quanta 200 microscope (Oregon, USA). The dried samples were mounted for visualization on bronze stubs using double-sided tape. The surfaces were then coated with a thin gold layer (40–50 nm). All samples were examined using an accelerating voltage of 30 kV. The dimension of the fibers was calculated from SEM micrographs using an image analysis program (ImageJ 1.37v®), and a minimum of 30 measurements were performed for this determination.

#### 2.2.2.2 X-ray diffraction

The crystallinity of each sample was investigated using X-ray diffraction (XRD). The samples were finely powdered (particles <0.149 mm), and the analysis was performed using a PANalytical X'Pert PRO MPD diffractometer (Netherlands) with copper K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) under the operational conditions of 40 kV and 30 mA. All of the assays were performed with a ramp rate of 1°/min.

The relative crystallinity index (CI) was calculated using the Segal, Creely, Martin & Conrad method (1959), as follows:  $CI (\%) = [(I_{002} - I_{am})/I_{002}] * 100$ , where  $I_{002}$  is the intensity of the 002 peak (at approximately  $2\theta = 20^\circ - 22^\circ$ ) and  $I_{am}$  is the intensity corresponding to the peak at  $2\theta = 18^\circ$ .

#### 2.2.2.3 Fourier Transform-Infrared Spectroscopy (FT-IR)

The pulverized and dried samples were then mixed with potassium bromide and compressed into tablets. The FT-IR analyses were carried out with a Shimadzu FT-IR – 8300 (Japan), which has a spectral resolution of  $4 \text{ cm}^{-1}$  and a spectral range of  $4000 - 500 \text{ cm}^{-1}$ .

#### 2.2.2.4 Thermogravimetric analysis (TGA)

Thermogravimetric analysis (TGA 50 – Shimadzu - Japan) was carried out under a nitrogen atmosphere ( $50 \text{ mL min}^{-1}$ ), and the samples (approximately 10 mg) were heated from 0 to 600 °C at a heating rate of 10 °C/min. The weight loss (%) was evaluated by measuring the residual weight at 600 °C.

#### 2.2.2.5 Solid state NMR spectroscopy ( $^{13}\text{C}$ CP MAS NMR)

Solid state  $^{13}\text{C}$  spectra were recorded on a Bruker (Avance III) instrument operating at 400 MHz. A multinuclear probe (4 mm) and a zirconium oxide rotor were used with a

Cross Polarized - Magic Angle Spinning (CP-MAS) unit.

#### 2.2.2.6 *Water sorption isotherms*

Samples of the materials (0.5 g) were dried for 15 d over anhydrous calcium chloride. The samples were then placed over saturated salt solutions in separate desiccators, each with a specific level of relative humidity (RH) (11, 33, 43, 58, 75 and 90%) and held at 25 °C. Each sample was weighed at regular intervals, and when two consecutive equal measurements had been recorded, it was assumed that the equilibrium weight had been reached. The equilibrium moisture content was calculated as the mass increase of the dried sample at equilibration for each RH. The GAB (Guggenheim-Anderson-de Boer) model was used to fit the data from the sorption isotherms, and the monolayer values were calculated from the equations (Bizot, 1984). The GAB isotherm model can be expressed as follows:  $M = m_0 C K a_w / (1 - K a_w) (1 - K a_w + C K a_w)$ , where  $M$  is the equilibrium moisture content at a given water activity ( $a_w$ ),  $a_w$  is RH/100,  $m_0$  is the monolayer value (g water/g solids), and  $C$  and  $K$  are GAB constants. All tests were conducted in triplicate.

#### 2.2.3 *Statistical analysis*

Analyses of variance (ANOVA) and Tukey's mean comparison test ( $p \leq 0.05$ ) were performed with Statistica software version 7.0 (Statsoft, OK, USA).

### **3. Results and discussion**

#### 3.1 *Centesimal composition*

The conversion of lignocellulosic biomass to cellulosic products implies the release of the cellulose fraction from the tightly woven lignocellulosic complex. This can be described as a disruption of the cell-wall matrix including the connection between carbohydrates and lignin, as well as a depolymerization and solubilization of the hemicelluloses.

As seen in Table 2, significant differences in the composition of raw soybean hulls and MCC produced by reactive extrusion were found. The cellulose content increased from 31.19 in SH to 83.79% in MCC, the hemicelluloses content decreased from 2.28% to 0.32% and the lignin content stabilized at a low value (approximately 1.50%), indicating that the reactive extrusion effectively produced a cellulose-rich product. Considering that the hemicelluloses and lignin content were low in the raw material, the reactive extrusion effectively removed other components from the SH, such as protein and lipids, resulting in a cellulose-rich material.

The cellulose content obtained in this study was higher than the values obtained by Adel et al. (2011), who produced MCC from rice hulls using bleaching followed by acid hydrolysis, obtaining a cellulose content of 72.32%. It is also higher than values obtained by Ibrahim et al. (2013), who produced MCC from rice straw after a chemical treatment using alkaline-acid or acid-alkaline pulping followed by hypochlorite bleaching, resulting in a cellulose content of 66.2% for the acid-alkaline treatment and 64.7% for the alkaline-acid treatment. Some authors also observed higher cellulose contents in MCC (87.13%) produced from bleached bean hulls pulp pretreated with HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Adel et al., 2011).

It is important to emphasize that the production of a cellulose-rich material from soybean hulls using reactive extrusion employed a significantly lower quantity of reagents than conventional methods, as well as generating less effluent from material washes. In the conventional methods of MCC production, the NaOH bleaching step requires a reaction of NaOH (10-15%) employing a liquor to raw material ratio of 5:1 to 10:1 at high temperature (150-180°C), followed by acid hydrolysis with sulfuric or hydrochloric acid employing a liquor to bleached material ratio of 10:1 (Adel et al., 2011; Ibrahim et al., 2013).

The combination of temperature inside the extruder, pressure created by the screw and the die, and the shear force from the screw rotation favored the reaction between the soybean hulls and the reagents (first NaOH and then H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), resulting in a lower requirement for water and reagents to produce the MCC. Moreover, the production of MCC with reactive extrusion took less time than conventional methods.

### 3.2 Scanning electron microscopy (SEM)

The original fiber from soybean hulls forms a compact structure (Figure 1a) typical of a lignocellulosic material. After extrusion without reagents (ESH sample – Figure 1b), the structure became less compact, but still presented the same morphology, with cellulosic fibers inside the lignocellulosic complex.

When the samples were processed in one-step extrusion, in presence of NaOH or H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Figure 1c and d), the fiber surface became rougher. This could indicate a partial removal of the outer non-cellulosic layer composed of hemicelluloses and lignin.

As seen in Figure 1e, after two extrusion steps (with NaOH followed by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), the MCC was composed of short, rod shaped fibers with diameters of  $13\pm 3$   $\mu\text{m}$  and lengths of  $48\pm 16$   $\mu\text{m}$  measured from SEM images. The shapes of the MCC particles were similar to those reported in the literature (Adel et al., 2011; Mohamad Haafiz et al., 2013). The fiber diameters of MCC in this study were higher than diameters obtained for MCC extracted from rice straw (5.5-5.9  $\mu\text{m}$ ) and banana plant waste (Ibrahim et al., 2013), and lower than diameters obtained for MCC extracted from rice and bean hulls (86-93  $\mu\text{m}$ ) or commercial MCC (115  $\mu\text{m}$ ) (Adel et al., 2011).

### 3.3 Fourier Transform-Infrared Spectroscopy (FT-IR)

Figure 2 shows the FT-IR spectra of the SH, ESH, ESH-NaOH, ESH-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and MCC samples. FT-IR spectroscopy revealed some differences between the spectra, which could be

an indication that the reactive extrusion process modified the composition of the samples, but the spectra also showed some similarities, indicating that the samples had similar chemical groups.

All of the spectra showed a wide absorption band corresponding to O–H stretching at approximately  $3400\text{ cm}^{-1}$  (Figure 2), which indicates the occurrence of H-bonding interactions in these materials.

The bands observed at  $2900\text{ cm}^{-1}$  correspond to –C–H stretching, and H–C–H and –C–O–H conjugated bending vibrations appeared in all spectra (Figure 2). Bands at approximately  $2850\text{ cm}^{-1}$  are highly characteristic for –OCH<sub>3</sub> and were present in SH and ESH, and disappeared in the ESH–NaOH, ESH–H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and MCC samples (Figure 2). According to Adel, El-Wahab, Ibrahim and Al-Shemy (2010) this could have occurred due to the depolymerization of lignin during the extrusion process.

In all samples, a band associated with the angular O–H bending of water molecules was observed at  $1650\text{ cm}^{-1}$ , and this band was more intense for the SH and ESH samples (Figure 2). According to Abraham et al. (2011), the water adsorbed in the cellulose molecules is very difficult to extract due to the cellulose–water interaction. Sun, Sun, Zhao and Sun (2004) reported that the band at approximately  $1650\text{ cm}^{-1}$  may result from water, but could also be attributed to the aromatic C=C stretch of the aromatic ring in the lignin, and this could explain the lower intensity of this band in the ESH–NaOH, ESH–H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and MCC samples.

The band that corresponds to either the acetyl or uronic ester groups of hemicelluloses normally appears in the region  $1700\text{--}1740\text{ cm}^{-1}$  (Alemdar & Sain, 2008; Mohamad Haafiz et al., 2013). In this study, we observed that this band was present in the SH and ESH samples

(Figure 2), but that it greatly decreased in the ESH-NaOH, ESH-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and MCC samples, indicating the removal of hemicelluloses from these samples.

Moreover, bands at 1430, 1059 and 897 cm<sup>-1</sup> are typical of pure cellulose (Ibrahim, Agblevor & Zawawy, 2010) and can be assigned in the FT-IR spectra of MCC (Figure 2). Generally, a band at 897 cm<sup>-1</sup> is assigned as C–O–C stretching vibrations of the characteristic β (1→4)-glycosidic linkage (Ciolacu, Ciolacu & Popa, 2011).

### 3.4 X-ray diffraction (XRD)

Figure 3 shows the XRD patterns of the samples, and the crystallinity index (CI) is shown in Table 3. Raw soybean hulls (SH) had a CI of 33% (Table 3), with peaks at  $2\theta = 20.6$  and  $34.7^\circ$  (Figure 3), which are characteristic of native cellulose or cellulose type I (Ford, Mendon, Thames & Rawlins, 2010). Flauzino Neto et al. (2013) observed similar characteristics while studying soybean hulls for the production of cellulose nanocrystals, they reported a predominance of the cellulose type I in raw soybean hulls and a CI of 26.3%.

The ESH sample (extruded under the same conditions as the other samples but without the presence of reagents) showed a decrease in CI when compared to SH (Table 3), possibly because the extrusion process, even in the absence of reagents, caused a loss of organization of some crystalline fractions of cellulose. This sample showed the same characteristic peaks observed for SH at  $2\theta = 20.6$  and  $34.7^\circ$  that are characteristic of native cellulose; Luzi et al. (2014) reported that these peaks are characteristics of cellulose type I.

The ESH-NaOH sample, extruded in the presence of NaOH, showed a smaller CI than SH (Table 3). This sample showed the same peaks at  $2\theta = 20.6$  and  $34.7^\circ$ . The ESH-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sample showed a higher CI than SH (Table 3) and, in addition to the peaks at  $2\theta = 20.6$  and  $34.7^\circ$ , other peaks appeared at  $2\theta = 17.3$  and  $22.4^\circ$  that are also characteristic of cellulose type I. According to Adel et al. (2010), the reaction of lignocellulosic material with mineral acids

leads to the cleavage of glycosidic bonds in accessible regions of the cellulose and hemicellulose molecules, especially in the amorphous regions of cellulose, resulting in an increased CI in the samples subjected to acid hydrolysis.

The CI of MCC was 70% (Table 3) and peaks were located at  $2\theta = 16.6, 22.4$  and  $34.7^\circ$ . Several authors reported the prevalence of cellulose type I in MCC samples obtained from different agro-industrial residues after bleaching with NaOH and acid hydrolysis (Sakhawy & El-Hassan 2007; Adel et al, 2011; MohamedHaafiz et al., 2013).

The CI of MCC produced by reactive extrusion in this study was comparable to the CI of MCC obtained from agro-industrial residues using bleaching followed by acid hydrolysis. Leppänen, Anderson, Torkkeli, Knaapila, Kotelnikova & Serimaa (2009) produced MCC from cotton linter, wood pulp or flax and obtained CI values between 54% and 65%. El-Hassan and Sakhawy (2007) produced MCC from different agro-industrial residues (rice straw, cotton and bagasse paper industry) with CI values between 75% and 77%. Ibrahim et al. (2013) studied the production of MCC from banana residue and rice straw and obtained CI values between 60.0% and 82.4%. Adel et al. (2011) produced MCC from rice and beans husks with CI values between 82% and 92% and MohamedHaafiz et al. (2013) produced MCC from the residue resulting from the extraction of palm oil with CI values between 80% and 87%.

### 3.5 Thermogravimetric analysis (TGA)

The curves obtained from the TGA analysis were used to examine the changes in thermal stability caused by the thermal and chemical treatments using reactive extrusion (Figure 4). A small weight loss (< 10%) was found in a range from 50–100 °C in all samples due to the evaporation of water or other low molecular weight compounds from the materials.

Between the samples, ESH-NaOH and MCC showed higher decomposition temperatures ( $T_{10\%}$  and  $T_{\max}$ ) (Table 3), indicating that these samples had higher thermal stability than SH and ESH. The higher thermal stability in these samples was likely due to the partial or total removal of hemicelluloses and lignin. Great differences are found in the thermal degradation processes of cellulose, hemicelluloses and lignin. Hemicelluloses begin decomposing easily, with the weight loss primarily occurring from 220–315 °C. Cellulose decomposition occurs at a higher temperature range (315–400 °C). Lignin decomposition happens slowly over a large temperature range from ambient conditions to 900 °C (Yang, Yan, Chen, Lee & Zheng, 2007), such that samples with a higher cellulose content have a higher thermal stability.

When compared to SH and ESH samples, ESH-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> showed similar thermal stability, presenting very close values of  $T_{10\%}$  and  $T_{\max}$  (Table 3), possibly the physicochemical modifications in this sample were not sufficient to affect its thermal stability.

### *3.6 Solid state NMR spectroscopy (<sup>13</sup>C CP MAS NMR)*

The <sup>13</sup>C NMR spectra of the samples are shown in Figure 5. The spectrum for SH (Figure 5) presents typical signals of a lignocellulosic material containing cellulose, hemicellulose and lignin. The resonances of cellulose occur at 98 - 110 ppm for C1, at 80 - 90 ppm for C4, 70 - 80 ppm for C2, C3 and C5, and 60 - 70 ppm for C6 (Martins, Forato, Mattoso & Colnago, 2006; Sun, Xu, Sun, Fowler & Baird, 2005).

Hemicellulose is a heterogeneous group of polymeric carbohydrates, and in our samples the signal for xylans appeared at 72 to 75 ppm (C2, C3) (Figure 5), but these signals could be overlapped by the strong cellulose signals (Sterk, Sattler & Esterbauer, 1987;

Martins et al., 2006). The signal at 82.3 ppm is related to C4 of xylans as well other hemicelluloses (Larsson, Wickholm & Iversen, 1997).

ESH-NaOH and MCC sample showed some signals that did not appear in other samples, at 65-68 ppm and 105-107 ppm, both characteristic of cellulose, C6 and C1, respectively (Martins et al., 2006).

MCC (Figure 5) was the only sample that showed a typical sign of a crystalline cellulosic material (Figure 5) near 89 ppm, corresponding to C4; according to several authors, this signal can be attributed to the crystalline fraction of cellulose (Sun et al., 2005; Martins et al., 2006), and the amorphous C4 can be identified on spectrum at 84.7 ppm.

### *3.7 Moisture sorption isotherms*

The moisture sorption isotherms for our samples are displayed in Figure 6 and the GAB model parameters are shown in Table 3. There was an increase in the equilibrium moisture content of the samples with increase in water activity ( $a_w$ ), as also verified by Wolf, Spiess and Jung (1984) working with commercial microcrystalline cellulose. When conditioned at an  $a_w$  between 0.11 and 0.60 the equilibrium moisture content of all samples was very close to each other, however, at an  $a_w$  between 0.75 and 0.90 (Figure 6), the MCC sample showed a lower equilibrium moisture content than the other samples, and SH and ESH had higher equilibrium content among the samples.

The monolayer value of all extruded samples was lower than value observed from SH. The monolayer value indicates the maximum amount of water that can be adsorbed in a single layer per gram of dry sample and it is a measure of number of sorbing sites (Strauss, Porcja & Chen, 1991).

#### 4. Conclusions

The MCC produced from soybean hulls by reactive extrusion was composed of short and rod shaped fibers, with a cellulose content of 83.79% and a crystallinity index of 70%. The thermal stability of MCC was higher than that of raw soybean hulls.

Reactive extrusion is an alternative and effective method for the production of MCC from lignocellulosic residues, and has the advantages of simplicity and was less polluting than conventional methods because this process reduced the amount of effluents produced.

#### Acknowledgment

The authors wish to thank the Laboratory of Microscopy and Microanalysis (LMEM) and the Laboratory of X-Ray Diffraction (LARX) of State University of Londrina, for the analyses and CNPq - Brazil (No. 479768-2012-9).

#### References

- AACC - American Association of Cereal Chemists. Approved Methods of the American Association of Cereal Chemists. AACC. St. Paul MN, 1990.
- Abraham, E., Deepa, B., Pothan, L.A., Jacob, M., Thomas, S., Cvelbar, U., & Anandjiwala, R. (2011). Extraction of nanocellulose fibrils from lignocellulosic fibres: A novel approach. *Carbohydrate Polymers*, *86*, 1468– 1475.
- Adel, A.M., El-Wahab, Z.H.A., Ibrahim, A. A., & Al-Shemy, M. (2010). Characterization of microcrystalline cellulose prepared form lignocellulistic material. Part I: Acid catalyzed hydrolysis. *Bioresource Technology*, *101*, 4446-4455.
- Adel, A.M., El-Wahab, Z.H.A., Ibrahim, A. A., & Al-Shemy, M. (2011). Characterization of microcrystalline cellulose prepared form lignocellulistic material. Part II: Physico chemical properties. *Carbohydrate Polymers*, *83*, 676-687.

- Alemdar, A., & Sain, M. (2008). Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues-wheat straw and soy hulls. *Bioresource Technology*, *99*, 1664- 1671.
- Ashori, A. & Nourbakhsh, A. (2010). Performance properties of microcrystalline cellulose as a reinforcing agent in wood plastic composites. *Composites: Part B*, *41*, 578–581.
- Bizot, H. (1984). Using the GAB model to construct sorption isotherms. In R. Jowitt, F. Escher, B. Hallstrom, H.F.T. Meffert, W.E.L. Spiess, G. Vos (Eds.), *Physical Properties of Foods* (pp. 27-41). London: Applied Science Publishers.
- Cardenas-Toro, F.P., Alcazar-Alay, S.C., Forster-Carneiro, T., & Meireles, M.A.M. (2014). Obtaining oligo- and monosaccharides from agroindustrial and agricultural residues using hydrothermal treatments. *Food and Public Health*, *4*, 123-139.
- Chawla R., & Patil G.R. (2010). Soluble Dietary Fiber. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, *9*, 178-196.
- Ciolacu, D., Ciolacu, F., & Popa, V.I. (2011). Amorphous cellulose - structure and characterization. *Celulose Chemistry and Technology*, *45*, 13-21.
- CONAB (2014). Monitoring of the Brazilian Grain Harvest 2014/2015 (in Portuguese). Brasília Available at: <http://www.conab.gov.br> (accessed november 2014).
- El-Sakahawy, M., & Hassan, M.L. (2007). Physical and mechanical properties of microcrystalline cellulose prepared from agricultural residues. *Carbohydrate Polymers*, *67*, 1–10.
- Flauzino Neto, W.P., Silvério, H.A., Dantas, N.O., & Pasquini, D. (2013). Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agroindustrial residue-soyhulls. *Industrial Crops and Products*, *42*, 480-488.

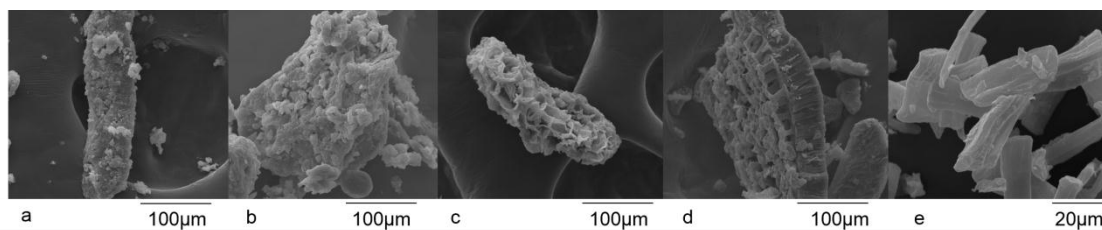
- Ford, E.N.J., Mendon, S.K., Thames, S. F., & Rawlins, J.W. (2010). X-ray diffraction of cotton treated with neutralized vegetable oil-based macromolecular crosslinkers. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*,5, 10-20.
- Gnanasambandam, R., & Proctor, A. (1999). Preparation of soy hull pectin. *Food Chemistry*, 65, 461–467.
- Hanna, M., Biby, G., & Miladinov, V. (2001). Production of microcrystalline cellulose by reactive extrusion. United State Patent (US 6.228.213B1).
- Harper, J.M. (1981). Food Extrusion. In JM Harper (Ed.).*Extrusion of Foods* (pp.13), Boca Raton-EUA: CRC Press.
- Ibrahim, M.M., Agblevor. F.A., & El-Zawawy. W.K. (2010). Isolation and characterization of cellulose and lignin from steam- exploded lignocellulosic biomass. *BioResources*, 5, 397–418
- Ibrahim, M.M. El-Zawawy, W.K., Jütke, Y., Koschella, A., & Heinze, T. (2013). Cellulose and microcrystalline cellulose from rice straw and banana plant waste: preparation and characterization. *Springer Science*, 20, 2403-2416.
- Lamsal, B., Yoo, J., Brijwani, K., & Alavi, S. (2010). Extrusion as a termo-mechanical pre-treatment for lignocellulosic ethanol. *Biomass and Bioenergy*, 34, 1703-1710.
- Larsson, T.; Wikholm, K., & Iversen, T. (1997). A C/MAS <sup>13</sup>C NMR investigation of molecularordering in celluloses. *Carbohydrate Research*,302, 19-25.
- Leppänen, K., Andersson, S., Torkkeli, M., Knaapila, M., Kotelnikova, N., & Serimaa, R. (2009). Structure of cellulose and microcrystalline cellulose from various wood species, cotton and flax studied, by X-ray scattering. *Cellulose*, 16, 999-1015.

- Luzi, F.; Fortunati, E.; Puglia, D.; Lavorgna, M.; Santulli, C.; Kenny, J.M. & Torre, L. (2014). Optimized extraction of cellulose nanocrystals from pristine and carded hemp fibres. *Industrial Crops and Products*, *56*, 175–186.
- Martins, M.A., Forato, L.A., Mattoso, L.H.C., & Colnago, L.A. (2006). A solid state  $^{13}\text{C}$  high resolution NMR study of raw and chemically treated sisal fibers. *Carbohydrate Polymers*, *64*, 127–133.
- Mielenz, J.R., Bardsley, J.S., & Wyman, C.E. (2009). Fermentation of soybean hulls to ethanol while preserving protein value. *Bioresource Technology*, *100*, 3532–3539.
- Mohamad Haafiz, M.K.M., Eichhorn, S.J., Hassan, A., & Jawaid, M. (2013). Isolation and characterization of microcrystalline cellulose from oil palm biomass residue. *Carbohydrate Polymers*, *93*, 628-634.
- Nishiyama, Y. (2009). Structure and properties of the cellulose microfibril. *Journal of Wood Science*, *55*, 4, 241-249.
- Rojas, M.J., Siqueira, P.F., Miranda, L.C., Tardioli, P.W., & Giordano, R.L.C. (2014). Sequential proteolysis and cellulolytic hydrolysis of soybean hulls for oligopeptides and ethanol production. *Industrial Crops and Products*, *61*, 202–210.
- Segal, L., Creely, J. J., Martin Jr, A. E., & Conrad, C.M. (1959). An empirical method for estimating the degree of crystallinity of nature cellulose using the x-ray diffractometer, *Textile Research Journal*, *29*, 786-794.
- Staffolo, M.D., Bevilacqua, A.E., Rodríguez, M.S., & Albertengo, L. (2012). Dietary fiber and availability of nutrients: a case study on yoghurt as a food model, In Karunaratne, D.N. (Ed), *The complex world of polysaccharides* (pp.455-490). Rijeka-Croatia: InTech.

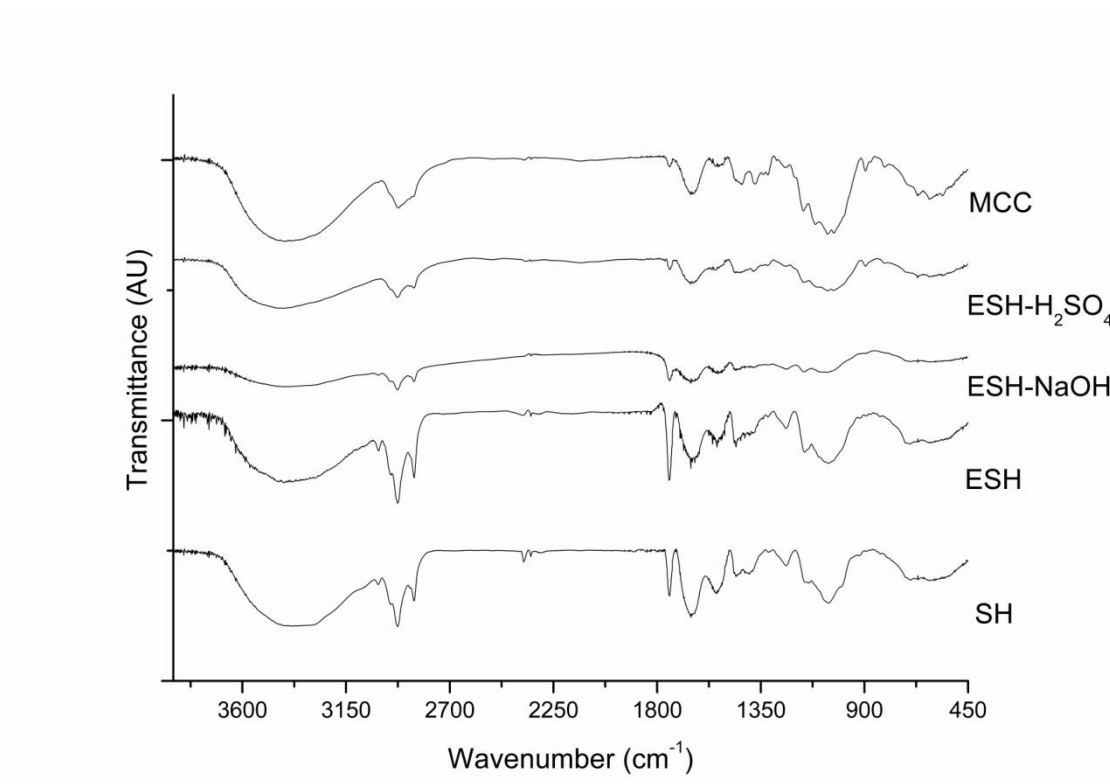
- Sun, J.X., Sun, X.F., Zhao, H., & Sun, R.C. (2004). Isolation and characterization of cellulose from sugarcane bagasse. *Polymer Degradation and Stability*, *84*, 331-339.
- Sun, X.F., Xu, F., Sun, R.C., Fowler, P., & Baird, M.S. (2005). Characteristics of degraded cellulose obtained from steam-exploded wheat straw. *Carbohydrate Research*, *340*, 97-106.
- Sterk, H., Sattler, W., & Esterbauer, H. (1987). Investigations of lignocellulosic materials by the carbon-13 NMR CP MAS method. *Carbohydrate Research*, *164*, 85-95.
- Strauss, U.P., Porcja, R.J., & Chen, Y. (1991). Volume effects of starch water interactions. In H. Levine, L. Slade (Eds.), *Water Relationships in Foods* (pp. 351-364), New York – EUA: Plenum Press.
- TAPPI TEST METHOD T222 om-88 (1999). Acid-insoluble lignin in wood and pulp. In: Tappi Test Methods. Atlanta: Tappi Press.
- Updegraff, D.M. (1969). Semi-micro determination of cellulose in biological materials. *Analytical Biochemistry*, *32*, 420-424.
- Wolf, W., Spiess, W.E.L., & Jung, G. (1984). The water-vapor sorption isotherms of microcrystalline cellulose (MCC) and of purified potato starch. Results of a collaborative study. *Journal of Food Engineering*, *3*, 51-73.
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D.H., & Zheng, C. (2007). Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, *86*, 1781-1788.
- Yoo, J., Alavi, S., Vadlani, P., & Amanor-Boadu, V. (2011). Thermo-mechanical extrusion pretreatment for conversion of soybean hulls to fermentable sugars. *Bioresource Technology*, *102*, 7583-7590.

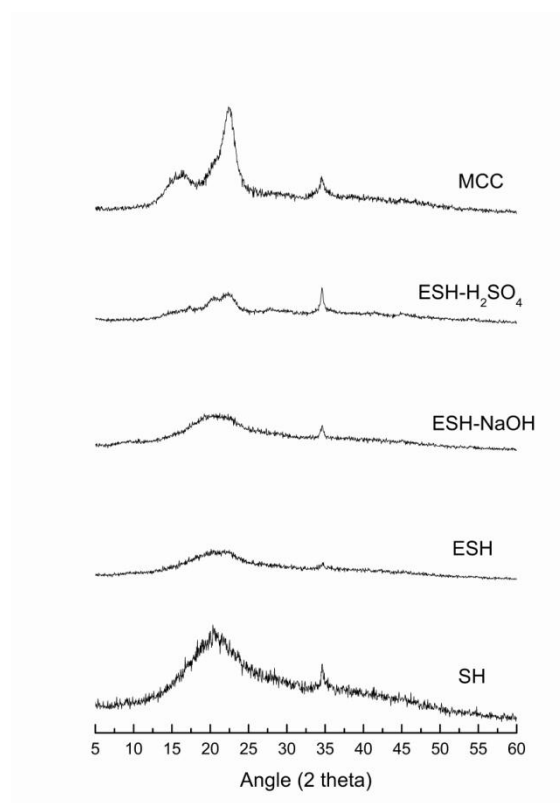
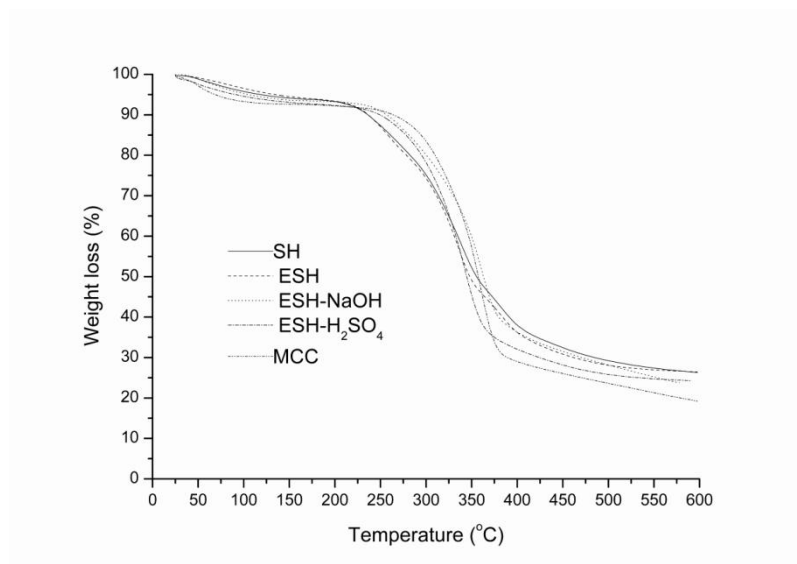
**FIGURES**

**Figure 1** – Micrographs obtained using SEM: (a) SH, (b) ESH, (c) ESH-NaOH, (d) ESH-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and (e) MCC.

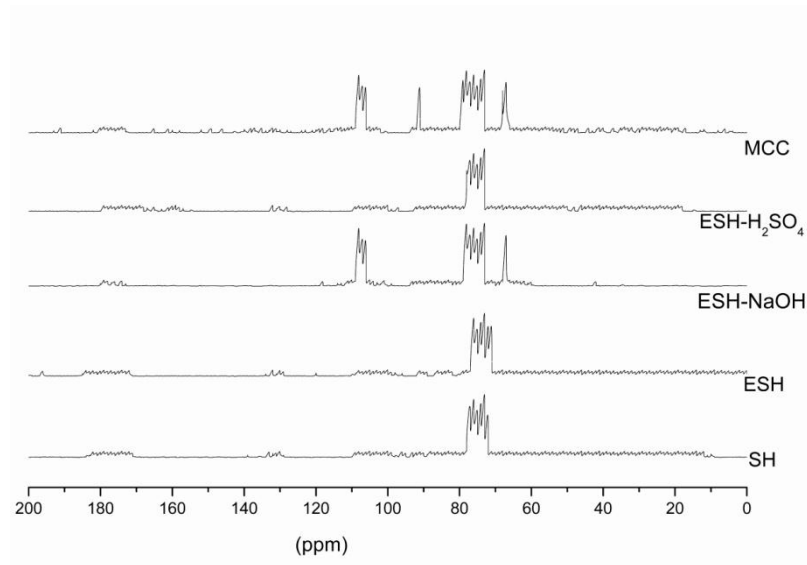


**Figure 2** - FT-IR spectra of SH, ESH, ESH-NaOH, ESH-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and MCC.

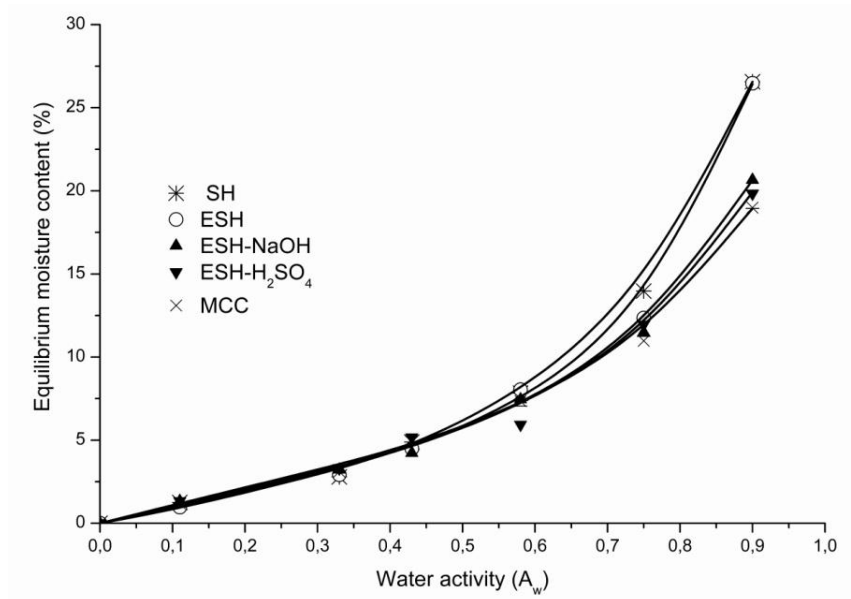


**Figure 3** - X-ray diffractograms of SH, ESH, ESH-NaOH, ESH-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and MCC.**Figure 4** - TGA curves of SH, ESH, ESH-NaOH, ESH-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and MCC.

**Figure 5** -  $^{13}\text{C}$  solid state NMR spectra of SH, ESH, ESH-NaOH, ESH- $\text{H}_2\text{SO}_4$  and MCC.



**Figure 6** – Water sorption isotherms of SH, ESH, ESH-NaOH, ESH- $\text{H}_2\text{SO}_4$  and MCC.



**Table 1** –Samples subjected to reactive extrusion to obtain MCC.

Sample	NaOH (% - g/g)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (% - g/g)	Final Moisture (% - db)	Extrusion Steps
ESH	-	-	32	1
ESH-NaOH	9.0	-	32	1
ESH-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	2	32	1
MCC	9.0	2	32	2

**Table 2** – Cellulose, hemicellulose and lignin contents of raw soybean hulls (SH) and MCC produced by reactive extrusion<sup>a</sup>.

Component	SH	MCC
Cellulose (%)	31.19 ± 2.16 <sup>b</sup>	83.78 ± 1.90 <sup>a</sup>
Hemicellulose (%)	2.28 ± 0.32 <sup>a</sup>	0.32 ± 0.12 <sup>b</sup>
Lignin (%)	1.54 ± 0.60 <sup>a</sup>	1.51 ± 0.11 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Different letters in the same line indicate significant difference by Tukey test ( $p \leq 0.05$ ).

**Table 3** - Crystallinity index (CI), TGA parameters and GAB model parameters of raw (SH) and extruded soybean hulls.

Sample	CI (%)	TGA parameters <sup>a</sup>		GAB model parameters <sup>b</sup>			
		T <sub>10</sub> (°C)	T <sub>máx</sub> (°C)	C	K	M <sub>0</sub>	R <sup>2</sup>
SH	33	229	335	1.230	0.877	6.800	0.999
ESH	22	231	337	2.260	0.935	4.529	0.999
ESH - NaOH	25	250	365	2.280	0.874	4.930	0.990
ESH -H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	39	238	326	2.500	0.869	4.810	0.990
MCC	70	250	362	2.780	0.854	4.850	0.990

<sup>a</sup>T<sub>10%</sub> = temperatures at which 10% weight loss and T<sub>máx</sub> = temperature of maxim degradation. <sup>b</sup> $M = m_0CKa_w / (1 - Ka_w)(1 - Ka_w + CKa_w)$ , where  $M$  is the equilibrium moisture content at a water activity ( $a_w$ ),  $m_0$  is the monolayer value (g water /g solids), and  $C$  and  $K$  are the constants.



Contents lists available at ScienceDirect

Food Research International

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/foodres](http://www.elsevier.com/locate/foodres)

## Properties of microcrystalline cellulose extracted from soybean hulls by reactive extrusion

Aline Mercı<sup>a</sup>, Alexandre Urbano<sup>b</sup>, Maria Victória E. Grossmann<sup>c</sup>, Cesar A. Tischer<sup>a</sup>, Suzana Mali<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Department of Biochemistry and Biotechnology, CCE, State University of Londrina, PO BOX 6001, 86051-990 Londrina, PR, Brazil

<sup>b</sup> Department of Physics, CCE, State University of Londrina, Brazil

<sup>c</sup> Department of Food Science and Technology, CCA, State University of Londrina, Brazil

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 27 November 2014

Received in revised form 27 February 2015

Accepted 12 March 2015

Available online xxxxx

#### Keywords:

Agro-industrial residue

Crystallinity

Lignocellulosic complex

### ABSTRACT

The objectives of this study were to produce microcrystalline cellulose (MCC) from soybean hulls (SH) employing a simple method based on reactive extrusion, and to characterize the product according its microstructure, morphology, crystallinity and thermal stability. MCC was obtained from SH after a two-step extrusion process; in the first step, the SH was extruded with sodium hydroxide (NaOH), followed by extrusion with sulfuric acid (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) in the second step. The MCC produced from SH by reactive extrusion was composed of short and rod shaped fibers, with a cellulose content of 83.79% and a crystallinity index of 70%. Reactive extrusion is an alternative and effective method for the production of MCC from lignocellulosic residues, and has the advantages of simplicity and was less polluting than conventional methods.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

### 1. Introduction

Recently, increased interest in the conversion of lignocellulosic agro-industrial residues into marketable products without competition with the food supply chain has arisen (Alemdar & Sain, 2008; Cardenas-Toro, Alcazar-Alay, Forster-Carneiro, & Meireles, 2014; Flauzino Neto, Silvério, Dantas, & Pasquini, 2013). Soybean hulls are an important agro-industrial residue in Brazil, represent approximately 8% of the whole seed and are the main byproduct of the soybean processing industry, obtained from the initial processing steps (Gnanasambandam & Proctor, 1999). Soy is one of the principal agricultural products in the world with an annual production of approximately 86.1 million tons in Brazil for the 2014/2015 harvest (CONAB, 2014).

The chemical composition of soybean hull depends on the efficiency of the dehulling process, so the soybean hulls may contain variable amounts of cellulose (29–51%), hemicelluloses (10–25%), lignin (1–4%), pectins (4–8%), proteins (11–15%), and minor extractives (Mielenz, Bardsley, & Wyman, 2009; Rojas, Siqueira, Miranda, Tardioli, & Giordano, 2014; Yoo, Alavi, Vadlani, & Amanor-Boadu, 2011). The low lignin content makes this residue an attractive source for the extraction of cellulose and its derivatives.

Cellulose is the most abundant biopolymer in nature. It is a linear homopolymer of  $\beta$ -(1  $\rightarrow$  4)-D-glucopyranose with a high degree of polymerization (DP) between 200 and 12,000 that depends on the

origin of the cellulose. Cellobiose is the basic structural unit of cellulose, consisting of two units of 4-O- $\beta$ -D-glucopyranosyl- $\beta$ -D-glucopyranose. In nature, the cellulose molecular chains are biosynthesized and self-assembled into microfibrils that comprise crystalline and amorphous domains (Mohamad Haafiz, Eichhorn, Hassan, & Jawaid, 2013; Nishiyama, 2009). A single lignocellulosic fiber is a three dimensional, hygroscopic composite composed mainly of cellulose, hemicelluloses, and lignin with minor amounts of protein, extractives and inorganics (Ibrahim, El-Zawawy, Jütke, Koschella, & Heinze, 2013).

When cellulose from different sources (wood, cotton or lignocellulosic residues) is subjected to acid hydrolysis using diluted mineral acids, the amorphous fractions of the cellulose chains are removed, resulting in MCC (microcrystalline cellulose) or NCC (nanocrystalline cellulose) (Adel, El-Wahab, Ibrahim, & Al-Shemy, 2011; Mohamad Haafiz et al., 2013). There are several different ways of pretreating the lignocellulosic biomass, and the effect of the pretreatment has been described as a disruption of the cell-wall matrix including the connection between cellulose, hemicellulose and lignin, as well as the depolymerization and solubilization of the hemicellulose polymers (Ibrahim et al., 2013).

The conventional process for extracting MCC requires an excessive amount of reagents and causes water pollution, consequently increasing the manufacturing cost because of effluent treatment. Extrusion technology is a high-temperature, short-duration process with the advantage of high versatility and absence of effluents (Harper, 1981). Extrusion processing can provide a unique continuous reactor environment for a combination of thermo-mechanical and chemical treatment

\* Corresponding author. Tel.: +55 43 3371 4270; fax: +55 43 3371 4054.  
E-mail address: [smali@uel.br](mailto:smali@uel.br) (S. Mali).

of the lignocellulosic biomass with higher throughput and solid levels (Lamsal, Yoo, Brijwani, & Alavi, 2010). Thus, this technology could be applied to the extraction of cellulose from lignocellulosic residues, employing a process with a lower moisture content than the conventional methods. In a patent, Hanna, Biby, and Miladinov (2001) reported the use of reactive extrusion for production of MCC from pure cellulose or lignocellulosic residues, however, no other reports in the literature exist for the use of reactive extrusion to obtain microcrystalline cellulose.

MCC has been largely used in food, cosmetic and medical industries as a water-retainer, a suspension stabilizer, a flow characteristics controller in the systems used for final products, and in polymer composites as a reinforcing agent (Ashori & Nourbakhsh, 2010).

The objectives of this study were to produce MCC from soybean hulls employing a simple method based on reactive extrusion, and to characterize the product according its microstructure, morphology, crystallinity and thermal stability.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Materials

Soybean hulls were kindly provided by SL Alimentos (Mauá da Serra, Paraná, Brazil) and dried (45 °C) and milled to yield particles < 0.30 mm. Insoluble dietary fiber (IDF) were determined according to AACC method (AACC method 32-07). Cellulose was determined by Updegraff's (1969) method and the lignin content by the Technical Association of the Pulp and Paper Industry's (TAPPI T222 om-88, 1999) method. As the IDF fraction in grains is composed of cellulose, hemicelluloses and lignin (Chawla & Patil, 2010; Staffolo, Bevilacqua, Rodríguez, & Albertengo, 2012), hemicelluloses were calculated as IDF minus the cellulose + lignin content.

### 2.2. Methods

#### 2.2.1. Reactive extrusion

The soybean hulls were subjected to a reactive extrusion process employing four different treatments, according to the reagents employed (Table 1) and, in all cases, the samples were prepared and allowed to stand for 1 h in sealed plastic bags before extrusion. The ESH sample (Table 1) was extruded without any reagent other than water, resulting in a final moisture content of 32% (g/g). The ESH-NaOH and ESH-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> samples (Table 1) were prepared by a single step extrusion process using NaOH and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, respectively; the reagents were dissolved in distilled water and mixed with the soybean hulls, resulting in a final moisture content of 32% (g/g). The MCC (microcrystalline cellulose) sample was obtained from the SH after a two-step extrusion process, in the first step, the SH was extruded with NaOH, followed by extrusion with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in the second step.

All of the samples were extruded in a single screw extruder (AX Plastics, Diadema, SP, Brazil) with a screw diameter of 1.6 cm and a screw length/diameter ratio (L/D) of 40, with four heating zones and a matrix of 0.8 cm in diameter. The temperature in all zones was 110 °C and the screw speed was 100 rpm. After each extrusion step, all samples were subjected to five consecutive washings with distilled water at 80 °C (1.25 to 2.50 mL of water/g sample), then the samples were

dried in a ventilated oven at 40 °C (035 Marconi MA – São Paulo, SP, Brazil) and milled to yield particles from 100 to 180 μm. The effluents obtained after washing the NaOH extruded materials were used to neutralize the effluents obtained after washing the H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> extruded materials.

#### 2.2.2. Characterization of MCC

**2.2.2.1. Scanning electron microscopy (SEM).** The SEM analyses were performed with a FEI Quanta 200 microscope (Oregon, USA). The dried samples were mounted for visualization on bronze stubs using double-sided tape. The surfaces were then coated with a thin gold layer (40–50 nm). All samples were examined using an accelerating voltage of 30 kV. The dimension of the fibers was calculated from SEM micrographs using an image analysis program (ImageJ 1.37v®), and a minimum of 30 measurements were performed for this determination.

**2.2.2.2. X-ray diffraction.** The crystallinity of each sample was investigated using X-ray diffraction (XRD). The samples were finely powdered (particles < 0.149 mm), and the analysis was performed using a PANalytical X'Pert PRO MPD diffractometer (Netherlands) with copper K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) under the operational conditions of 40 kV and 30 mA. All of the assays were performed with a ramp rate of 1°/min.

The relative crystallinity index (CI) was calculated using the Segal, Creely, Martin, and Conrad (1959), as follows:  $CI (\%) = ((I_{002} - I_{am}) / I_{002}) * 100$ , where  $I_{002}$  is the intensity of the 002 peak (at approximately  $2\theta = 20^\circ - 22^\circ$ ) and  $I_{am}$  is the intensity corresponding to the peak at  $2\theta = 18^\circ$ .

**2.2.2.3. Fourier Transform-Infrared Spectroscopy (FT-IR).** The pulverized and dried samples were then mixed with potassium bromide and compressed into tablets. The FT-IR analyses were carried out with a Shimadzu FT-IR – 8300 (Japan), which has a spectral resolution of  $4 \text{ cm}^{-1}$  and a spectral range of  $4000 - 500 \text{ cm}^{-1}$ .

**2.2.2.4. Thermogravimetric analysis (TGA).** Thermogravimetric analysis (TGA 50 – Shimadzu, Japan) was carried out under a nitrogen atmosphere ( $50 \text{ mL min}^{-1}$ ), and the samples (approximately 10 mg) were heated from 0 to 600 °C at a heating rate of 10 °C/min. The weight loss (%) was evaluated by measuring the residual weight at 600 °C.

**2.2.2.5. Solid state NMR spectroscopy (<sup>13</sup>C CP MAS NMR).** Solid state <sup>13</sup>C spectra were recorded on a Bruker (Avance III) instrument operating at 400 MHz. A multinuclear probe (4 mm) and a zirconium oxide rotor were used with a Cross Polarized–Magic Angle Spinning (CP–MAS) unit.

**2.2.2.6. Water sorption isotherms.** Samples of the materials (0.5 g) were dried for 15 days over anhydrous calcium chloride. The samples were then placed over saturated salt solutions in separate desiccators, each with a specific level of relative humidity (RH) (11, 33, 43, 58, 75 and 90%) and held at 25 °C. Each sample was weighed at regular intervals, and when two consecutive equal measurements had been recorded, it was assumed that the equilibrium weight had been reached. The equilibrium moisture content was calculated as the mass increase of the dried sample at equilibration for each RH. The GAB (Guggenheim–Anderson–de Boer) model was used to fit the data from the sorption isotherms, and the monolayer values were calculated from the equations (Bizot, 1984). The GAB isotherm model can be expressed as follows:  $M = m_0 C K a_w / (1 - K a_w) (1 - K a_w + C K a_w)$ , where  $M$  is the equilibrium moisture content at a given water activity ( $a_w$ ),  $a_w$  is RH/100,  $m_0$  is the monolayer value (g water/g solids), and  $C$  and  $K$  are GAB constants. All tests were conducted in triplicate.

**Table 1**  
Samples subjected to reactive extrusion to obtain MCC.

Sample	NaOH (%-g/g)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%-g/g)	Final moisture (%-db)	Extrusion steps
ESH	–	–	32	1
ESH-NaOH	9.0	–	32	1
ESH-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	–	2	32	1
MCC	9.0	2	32	2

**Table 2**

Cellulose, hemicellulose and lignin contents of raw soybean hulls (SH) and MCC produced by reactive extrusion.

Component	SH	MCC
Cellulose (%)	31.19 ± 2.16 <sup>b</sup>	83.78 ± 1.90 <sup>a</sup>
Hemicellulose (%)	2.28 ± 0.32 <sup>a</sup>	0.32 ± 0.12 <sup>b</sup>
Lignin (%)	1.54 ± 0.60 <sup>a</sup>	1.51 ± 0.11 <sup>a</sup>

Different letters in the same line indicate significant difference by Tukey test ( $p \leq 0.05$ ).

### 2.2.3. Statistical analysis

Analyses of variance (ANOVA) and Tukey's mean comparison test ( $p \leq 0.05$ ) were performed with Statistica software version 7.0 (Statsoft, OK, USA).

## 3. Results and discussion

### 3.1. Centesimal composition

The conversion of lignocellulosic biomass to cellulosic products implies the release of the cellulose fraction from the tightly woven lignocellulosic complex. This can be described as a disruption of the cell-wall matrix including the connection between carbohydrates and lignin, as well as a depolymerization and solubilization of the hemicelluloses.

As seen in Table 2, significant differences in the composition of raw soybean hulls and MCC produced by reactive extrusion were found. The cellulose content increased from 31.19 in SH to 83.79% in MCC, the hemicelluloses content decreased from 2.28% to 0.32% and the lignin content stabilized at a low value (approximately 1.50%), indicating that the reactive extrusion effectively produced a cellulose-rich product. Considering that the hemicellulose and lignin contents were low in the raw material, the reactive extrusion effectively removed other components from the SH, such as protein and lipids, resulting in a cellulose-rich material.

The cellulose content obtained in this study was higher than the values obtained by Adel et al. (2011), who produced MCC from rice hulls using bleaching followed by acid hydrolysis, obtaining a cellulose content of 72.32%. It is also higher than values obtained by Ibrahim et al. (2013), who produced MCC from rice straw after a chemical treatment using alkaline-acid or acid-alkaline pulping followed by hypochlorite bleaching, resulting in a cellulose content of 66.2% for the acid-alkaline treatment and 64.7% for the alkaline-acid treatment. Some authors also observed higher cellulose contents in MCC (87.13%) produced from bleached bean hulls pulp pretreated with HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Adel et al., 2011).

It is important to emphasize that the production of a cellulose-rich material from soybean hulls using reactive extrusion employed a significantly lower quantity of reagents than conventional methods, as well as generating less effluent from material washes. In the conventional methods of MCC production, the NaOH bleaching step requires a reaction of NaOH (10–15%) employing a liquor to raw material ratio of 5:1 to 10:1 at high temperature (150–180 °C), followed by acid hydrolysis

with sulfuric or hydrochloric acid employing a liquor to bleached material ratio of 10:1 (Adel et al., 2011; Ibrahim et al., 2013).

The combination of temperature inside the extruder, pressure created by the screw and the die, and the shear force from the screw rotation favored the reaction between the soybean hulls and the reagents (first NaOH and then H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), resulting in a lower requirement for water and reagents to produce the MCC. Moreover, the production of MCC with reactive extrusion took less time than conventional methods.

### 3.2. Scanning electron microscopy (SEM)

The original fiber from soybean hulls forms a compact structure (Fig. 1a) typical of a lignocellulosic material. After extrusion without reagents (ESH sample – Fig. 1b), the structure became less compact, but still presented the same morphology, with cellulosic fibers inside the lignocellulosic complex.

When the samples were processed in one-step extrusion, in the presence of NaOH or H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Fig. 1c and d), the fiber surface became rougher. This could indicate a partial removal of the outer non-cellulosic layer composed of hemicelluloses and lignin.

As seen in Fig. 1e, after two extrusion steps (with NaOH followed by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), the MCC was composed of short, rod shaped fibers with diameters of  $13 \pm 3 \mu\text{m}$  and lengths of  $48 \pm 16 \mu\text{m}$  measured from SEM images. The shapes of the MCC particles were similar to those reported in the literature (Adel et al., 2011; Mohamad Haafiz et al., 2013). The fiber diameters of MCC in this study were higher than diameters obtained for MCC extracted from rice straw (5.5–5.9  $\mu\text{m}$ ) and banana plant waste (Ibrahim et al., 2013), and lower than diameters obtained for MCC extracted from rice and bean hulls (86–93  $\mu\text{m}$ ) or commercial MCC (115  $\mu\text{m}$ ) (Adel et al., 2011).

### 3.3. Fourier Transform-Infrared Spectroscopy (FT-IR)

Fig. 2 shows the FT-IR spectra of the SH, ESH, ESH-NaOH, ESH-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and MCC samples. FT-IR spectroscopy revealed some differences between the spectra, which could be an indication that the reactive extrusion process modified the composition of the samples, but the spectra also showed some similarities, indicating that the samples had similar chemical groups.

All of the spectra showed a wide absorption band corresponding to O–H stretching at approximately  $3400 \text{ cm}^{-1}$  (Fig. 2), which indicates the occurrence of H-bonding interactions in these materials.

The bands observed at  $2900 \text{ cm}^{-1}$  correspond to –C–H stretching, and H–C–H and –C–O–H conjugated bending vibrations appeared in all spectra (Fig. 2). Bands at approximately  $2850 \text{ cm}^{-1}$  are highly characteristic for –OCH<sub>3</sub> and were present in SH and ESH, and disappeared in the ESH-NaOH, ESH-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and MCC samples (Fig. 2). According to Adel, El-Wahab, Ibrahim, and Al-Shemy (2010) this could have occurred due to the depolymerization of lignin during the extrusion process.

In all samples, a band associated with the angular O–H bending of water molecules was observed at  $1650 \text{ cm}^{-1}$ , and this band was more intense for the SH and ESH samples (Fig. 2). According to Abraham

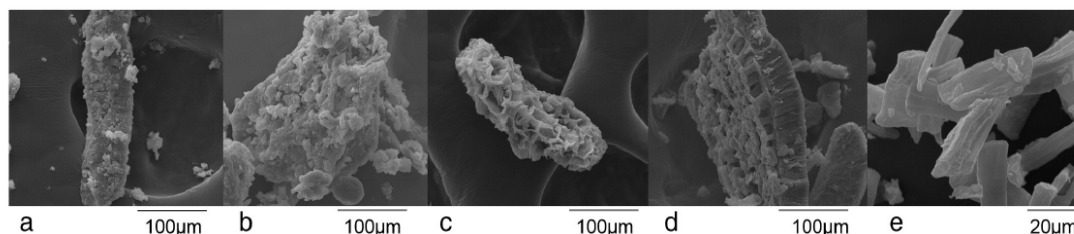


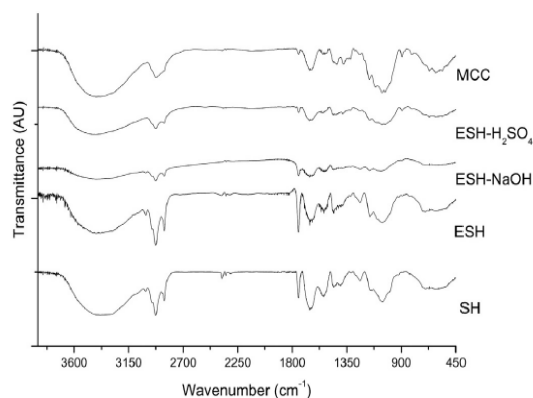
Fig. 1. Micrographs obtained using SEM: (a) SH, (b) ESH, (c) ESH-NaOH, (d) ESH-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and (e) MCC.

Please cite this article as: Mercı, A., et al., Properties of microcrystalline cellulose extracted from soybean hulls by reactive extrusion, *Food Research International* (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2015.03.020>

## ARTICLE IN PRESS

4

A. Mercı et al. / Food Research International xxx (2015) xxx–xxx

Fig. 2. FT-IR spectra of SH, ESH, ESH-NaOH, ESH-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and MCC.

et al. (2011), the water adsorbed in the cellulose molecules is very difficult to extract due to the cellulose–water interaction. Sun, Sun, Zhao, and Sun (2004) reported that the band at approximately 1650 cm<sup>-1</sup> may result from water, but could also be attributed to the aromatic C=C stretch of the aromatic ring in the lignin, and this could explain the lower intensity of this band in the ESH-NaOH, ESH-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and MCC samples.

The band that corresponds to either the acetyl or uronic ester groups of hemicelluloses normally appears in the region 1700–1740 cm<sup>-1</sup> (Alemdar & Sain, 2008; Mohamad Haafiz et al., 2013). In this study, we observed that this band was present in the SH and ESH samples (Fig. 2), but that it greatly decreased in the ESH-NaOH, ESH-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and MCC samples, indicating the removal of hemicelluloses from these samples.

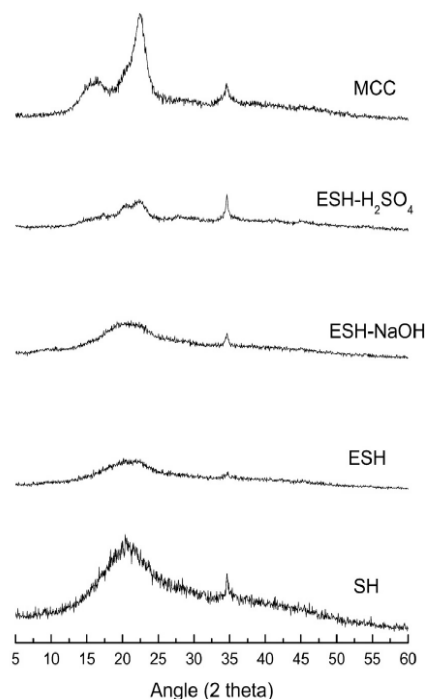
Moreover, bands at 1430, 1059 and 897 cm<sup>-1</sup> are typical of pure cellulose (Ibrahim, Agblevor, & El-Zawawy, 2010) and can be assigned in the FT-IR spectra of MCC (Fig. 2). Generally, a band at 897 cm<sup>-1</sup> is assigned as C–O–C stretching vibrations of the characteristic β (1 → 4)-glycosidic linkage (Ciolacu, Ciolacu, & Popa, 2011).

### 3.4. X-ray diffraction (XRD)

Fig. 3 shows the XRD patterns of the samples, and the crystallinity index (CI) is shown in Table 3. Raw soybean hulls (SH) had a CI of 33% (Table 3), with peaks at 2θ = 20.6 and 34.7° (Fig. 3), which are characteristic of native cellulose or cellulose type I (Ford, Mendon, Thames, & Rawlins, 2010). Flauzino Neto et al. (2013) observed similar characteristics while studying soybean hulls for the production of cellulose nanocrystals, they reported a predominance of the cellulose type I in raw soybean hulls and a CI of 26.3%.

The ESH sample (extruded under the same conditions as the other samples but without the presence of reagents) showed a decrease in CI when compared to SH (Table 3), possibly because the extrusion process, even in the absence of reagents, caused a loss of organization of some crystalline fractions of cellulose. This sample showed the same characteristic peaks observed for SH at 2θ = 20.6 and 34.7° that are characteristic of native cellulose; Luzzi et al. (2014) reported that these peaks are characteristics of cellulose type I.

The ESH-NaOH sample, extruded in the presence of NaOH, showed a smaller CI than SH (Table 3). This sample showed the same peaks at 2θ = 20.6 and 34.7°. The ESH-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sample showed a higher CI than SH (Table 3) and, in addition to the peaks at 2θ = 20.6 and 34.7°, other peaks appeared at 2θ = 17.3 and 22.4° that are also characteristic of cellulose type I. According to Adel et al. (2010), the reaction of ligno-cellulosic material with mineral acids leads to the cleavage of glycosidic bonds in accessible regions of the cellulose and hemicellulose

Fig. 3. X-ray diffractograms of SH, ESH, ESH-NaOH, ESH-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and MCC.

molecules, especially in the amorphous regions of cellulose, resulting in an increased CI in the samples subjected to acid hydrolysis.

The CI of MCC was 70% (Table 3) and peaks were located at 2θ = 16.6, 22.4 and 34.7°. Several authors reported the prevalence of cellulose type I in MCC samples obtained from different agro-industrial residues after bleaching with NaOH and acid hydrolysis (Adel et al., 2011; El-Sakahawy & Hassan, 2007; Mohamad Haafiz et al., 2013).

The CI of MCC produced by reactive extrusion in this study was comparable to the CI of MCC obtained from agro-industrial residues using bleaching followed by acid hydrolysis. Leppänen et al. (2009) produced MCC from cotton linter, wood pulp or flax and obtained CI values between 54% and 65%. El-Sakahawy & Hassan (2007) produced MCC from different agro-industrial residues (rice straw, cotton and bagasse paper industry) with CI values between 75% and 77%. Ibrahim et al. (2013) studied the production of MCC from banana residue and rice straw and obtained CI values between 60.0% and 82.4%. Adel et al. (2011) produced MCC from rice and bean husks with CI values between 82% and 92% and Mohamad Haafiz et al. (2013) produced MCC from the

Table 3

Crystallinity index (CI), TGA parameters and GAB model parameters of raw (SH) and extruded soybean hulls.

Sample	CI (%)	TGA parameters <sup>a</sup>		GAB model parameters <sup>b</sup>			
		T <sub>10</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	C	K	M <sub>0</sub>	R <sup>2</sup>
SH	33	229	335	1.230	0.877	6.800	0.999
ESH	22	231	337	2.260	0.935	4.529	0.999
ESH-NaOH	25	250	365	2.280	0.874	4.930	0.990
ESH-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	39	238	326	2.500	0.869	4.810	0.990
MCC	70	250	362	2.780	0.854	4.850	0.990

<sup>a</sup> T<sub>10%</sub> = temperatures at which 10% weight loss and T<sub>max</sub> = temperature of maximum degradation.

<sup>b</sup>  $M = m_0 C k a_w / (1 - K a_w) (1 - K a_w + C k a_w)$ , where  $M$  is the equilibrium moisture content at a water activity ( $a_w$ ),  $m_0$  is the monolayer value (g water/g solids), and  $C$  and  $K$  are the constants.

Please cite this article as: Mercı, A., et al., Properties of microcrystalline cellulose extracted from soybean hulls by reactive extrusion, *Food Research International* (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2015.03.020>

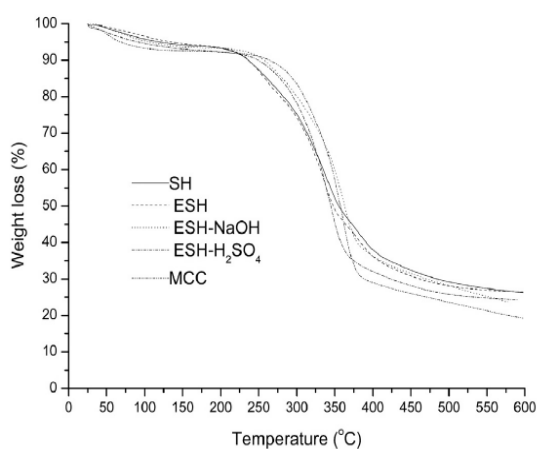


Fig. 4. TGA curves of SH, ESH, ESH-NaOH, ESH-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and MCC.

residue resulting from the extraction of palm oil with CI values between 80% and 87%.

### 3.5. Thermogravimetric analysis (TGA)

The curves obtained from the TGA analysis were used to examine the changes in thermal stability caused by the thermal and chemical treatments using reactive extrusion (Fig. 4). A small weight loss (<10%) was found in a range from 50 to 100 °C in all samples due to the evaporation of water or other low molecular weight compounds from the materials.

Between the samples, ESH-NaOH and MCC showed higher decomposition temperatures ( $T_{10\%}$  and  $T_{max}$ ) (Table 3), indicating that these samples had higher thermal stability than SH and ESH. The higher thermal stability in these samples was likely due to the partial or total removal of hemicelluloses and lignin. Great differences are found in the thermal degradation processes of cellulose, hemicelluloses and lignin. Hemicelluloses begin decomposing easily, with the weight loss primarily occurring from 220 to 315 °C. Cellulose decomposition occurs at a higher temperature range (315–400 °C). Lignin decomposition happens slowly over a large temperature range from ambient conditions to 900 °C (Yang, Yan, Chen, Lee, & Zheng, 2007), such that samples with a higher cellulose content have a higher thermal stability.

When compared to SH and ESH samples, ESH-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> showed similar thermal stability, presenting very close values of  $T_{10\%}$  and  $T_{max}$  (Table 3), possibly the physicochemical modifications in this sample were not sufficient to affect its thermal stability.

### 3.6. Solid state NMR spectroscopy (<sup>13</sup>C CP MAS NMR)

The <sup>13</sup>C NMR spectra of the samples are shown in Fig. 5. The spectrum for SH (Fig. 5) presents typical signals of a lignocellulosic material containing cellulose, hemicellulose and lignin. The resonances of cellulose occur at 98–110 ppm for C1, at 80–90 ppm for C4, 70–80 ppm for C2, C3 and C5, and 60–70 ppm for C6 (Martins, Forato, Mattoso, & Colnago, 2006; Sun, Xu, Sun, Fowler, & Baird, 2005).

Hemicellulose is a heterogeneous group of polymeric carbohydrates, and in our samples the signal for xylans appeared at 72 to 75 ppm (C2, C3) (Fig. 5), but these signals could be overlapped by the strong cellulose signals (Martins et al., 2006; Sterk, Sattler, & Esterbauer, 1987). The signal at 82.3 ppm is related to C4 of xylans as well other hemicelluloses (Larsson, Wikholm, & Iversen, 1997).

ESH-NaOH and MCC sample showed some signals that did not appear in other samples, at 65–68 ppm and 105–107 ppm, both characteristic of cellulose, C6 and C1, respectively (Martins et al., 2006).

MCC (Fig. 5) was the only sample that showed a typical sign of a crystalline cellulosic material (Fig. 5) near 89 ppm, corresponding to C4; according to several authors, this signal can be attributed to the crystalline fraction of cellulose (Martins et al., 2006; Sun et al., 2005), and the amorphous C4 can be identified on spectrum at 84.7 ppm.

### 3.7. Moisture sorption isotherms

The moisture sorption isotherms for our samples are displayed in Fig. 6 and the GAB model parameters are shown in Table 3. There was an increase in the equilibrium moisture content of the samples with increase in water activity ( $a_w$ ), as also verified by Wolf, Spiess, and Jung (1984) working with commercial microcrystalline cellulose. When conditioned at an  $a_w$  between 0.11 and 0.60 the equilibrium moisture content of all samples was very close to each other, however, at an  $a_w$  between 0.75 and 0.90 (Fig. 6), the MCC sample showed a lower equilibrium moisture content than the other samples, and SH and ESH had higher equilibrium content among the samples.

The monolayer value of all extruded samples was lower than value observed from SH. The monolayer value indicates the maximum amount of water that can be adsorbed in a single layer per gram of

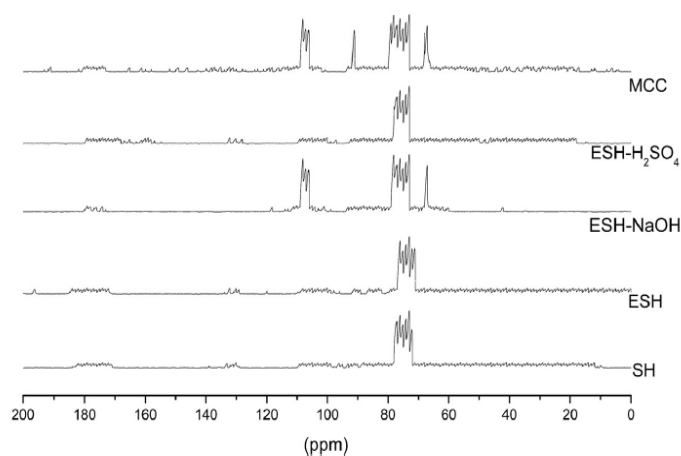


Fig. 5. <sup>13</sup>C solid state NMR spectra of SH, ESH, ESH-NaOH, ESH-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and MCC.

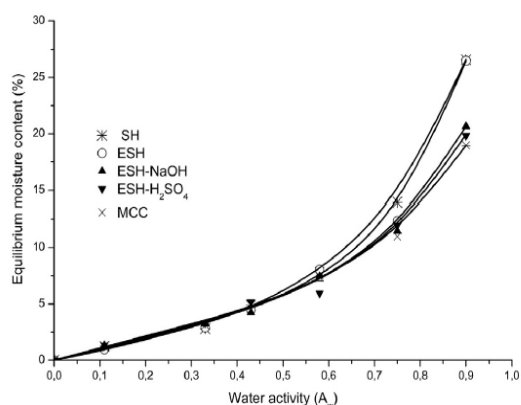


Fig. 6. Water sorption isotherms of SH, ESH, ESH-NaOH, ESH-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and MCC.

dry sample and it is a measure of number of sorbing sites (Strauss, Porcja, & Chen, 1991).

#### 4. Conclusions

The MCC produced from soybean hulls by reactive extrusion was composed of short and rod shaped fibers, with a cellulose content of 83.79% and a crystallinity index of 70%. The thermal stability of MCC was higher than that of raw soybean hulls.

Reactive extrusion is an alternative and effective method for the production of MCC from lignocellulosic residues, and has the advantages of simplicity and was less polluting than conventional methods because this process reduced the amount of effluents produced.

#### Acknowledgment

The authors wish to thank the Laboratory of Microscopy and Micro-analysis (LMEM) and the Laboratory of X-Ray Diffraction (LARX) of State University of Londrina, for the analyses and CNPq – Brazil (No. 479768-2012-9).

#### References

- Abraham, E., Deepa, B., Pothen, L.A., Jacob, M., Thomas, S., Cvelbar, U., & Anandjiwala, R. (2011). Extraction of nanocellulose fibrils from lignocellulosic fibres: A novel approach. *Carbohydrate Polymers*, *86*, 1468–1475.
- Adel, A.M., El-Wahab, Z.H.A., Ibrahim, A.A., & Al-Shemy, M. (2010). Characterization of microcrystalline cellulose prepared from lignocellulosic material. Part I: Acid catalyzed hydrolysis. *Bioresour Technol*, *101*, 4446–4455.
- Adel, A.M., El-Wahab, Z.H.A., Ibrahim, A.A., & Al-Shemy, M. (2011). Characterization of microcrystalline cellulose prepared from lignocellulosic material. Part II: Physico-chemical properties. *Carbohydrate Polymers*, *83*, 676–687.
- Alemdar, A., & Sain, M. (2008). Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues-wheat straw and soy hulls. *Bioresour Technol*, *99*, 1664–1671.
- Ashori, A., & Nourbakhsh, A. (2010). Performance properties of microcrystalline cellulose as a reinforcing agent in wood plastic composites. *Composites: Part B*, *41*, 578–581.
- Bizot, H. (1984). Using the GAB model to construct sorption isotherms. In R. Jowitt, F. Escher, B. Hallström, H.F.T. Meffert, W.E.L. Spiess, & G. Vos (Eds.), *Physical Properties of Foods* (pp. 27–41). London: Applied Science Publishers.
- Cardenas-Toro, F.P., Alcazar-Alay, S.C., Forster-Carneiro, T., & Meireles, M.A.M. (2014). Obtaining oligo- and monosaccharides from agroindustrial and agricultural residues using hydrothermal treatments. *Food and Public Health*, *4*, 123–139.
- Chawla, R., & Patil, G.R. (2010). Soluble dietary fiber. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, *9*, 178–196.
- Ciolacu, D., Ciolacu, F., & Popa, V.I. (2011). Amorphous cellulose – Structure and characterization. *Cellulose Chemistry and Technology*, *45*, 13–21.

- CONAB (2014). Monitoring of the Brazilian grain harvest 2014/2015 (in Portuguese). Brasília, Available at: <http://www.conab.gov.br> (accessed november 2014)
- El-Sakahawy, M., & Hassan, M.L. (2007). Physical and mechanical properties of microcrystalline cellulose prepared from agricultural residues. *Carbohydrate Polymers*, *67*, 1–10.
- Flauzino Neto, W.P., Silvério, H.A., Dantas, N.O., & Pasquini, D. (2013). Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agroindustrial residue-soy hulls. *Industrial Crops and Products*, *42*, 480–488.
- Ford, E.N.J., Mendon, S.K., Thames, S.F., & Rawlins, J.W. (2010). X-ray diffraction of cotton treated with neutralized vegetable oil-based macromolecular crosslinkers. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, *5*, 10–20.
- Gnanasambandam, R., & Proctor, A. (1999). Preparation of soy hull pectin. *Food Chemistry*, *65*, 461–467.
- Hanna, M., Biby, G., & Miladinov, V. (2001). Production of microcrystalline cellulose by reactive extrusion. United State Patent (US 6.228.213B1).
- Harper, J.M. (1981). Food extrusion. In J.M. Harper (Ed.), *Extrusion of foods* (pp. 13). Boca Raton-EUA: CRC Press.
- Ibrahim, M.M., Agblevor, F.A., & El-Zawawy, W.K. (2010). Isolation and characterization of cellulose and lignin from steam-exploded lignocellulosic biomass. *BioResources*, *5*, 397–418.
- Ibrahim, M.M., El-Zawawy, W.K., Jütke, Y., Koschella, A., & Heinze, T. (2013). Cellulose and microcrystalline cellulose from rice straw and banana plant waste: Preparation and characterization. *Springer Science*, *20*, 2403–2416.
- Lamsal, B., Yoo, J., Brijwani, K., & Alavi, S. (2010). Extrusion as a thermo-mechanical pre-treatment for lignocellulosic ethanol. *Biomass and Bioenergy*, *34*, 1703–1710.
- Larsson, T., Wikholm, K., & Iversen, T. (1997). A C/MAS <sup>13</sup>C NMR investigation of molecular ordering in celloses. *Carbohydrate Research*, *302*, 19–25.
- Leppänen, K., Andersson, S., Torkkeli, M., Knaapila, M., Kotelnikova, N., & Serimaa, R. (2009). Structure of cellulose and microcrystalline cellulose from various wood species, cotton and flax studied by X-ray scattering. *Cellulose*, *16*, 999–1015.
- Luzi, F., Fortunati, E., Puglia, D., Lavorgna, M., Santulli, C., Kenny, J.M., & Torre, L. (2014). Optimized extraction of cellulose nanocrystals from pristine and carded hemp fibres. *Industrial Crops and Products*, *56*, 175–186.
- Martins, M.A., Forato, L.A., Mattoso, L.H.C., & Colnago, L.A. (2006). A solid state <sup>13</sup>C high resolution NMR study of raw and chemically treated sisal fibers. *Carbohydrate Polymers*, *64*, 127–133.
- Mielenz, J.R., Bardsley, J.S., & Wyman, C.E. (2009). Fermentation of soybean hulls to ethanol while preserving protein value. *Bioresour Technol*, *100*, 3532–3539.
- Mohamad Haafiz, M.K.M., Eichhorn, S.J., Hassan, A., & Jawaid, M. (2013). Isolation and characterization of microcrystalline cellulose from oil palm biomass residue. *Carbohydrate Polymers*, *93*, 628–634.
- Nishiyama, Y. (2009). Structure and properties of the cellulose microfibril. *Journal of Wood Science*, *55*(4), 241–249.
- Rojas, M.J., Siqueira, P.F., Miranda, L.C., Tardioli, P.W., & Giordano, R.L.C. (2014). Sequential proteolysis and cellulolytic hydrolysis of soybean hulls for oligopeptides and ethanol production. *Industrial Crops and Products*, *61*, 202–210.
- Segal, L., Creely, J.J., Martin, A.E., Jr., & Conrad, C.M. (1959). An empirical method for estimating the degree of crystallinity of nature cellulose using the x-ray diffractometer. *Textile Research Journal*, *29*, 786–794.
- Staffolo, M.D., Bevilacqua, A.E., Rodríguez, M.S., & Albertengo, L. (2012). Dietary fiber and availability of nutrients: A case study on yoghurt as a food model. In D.N. Karunaratne (Ed.), *The complex world of polysaccharides* (pp. 455–490). Rijeka-Croatia: InTech.
- Sterk, H., Sattler, W., & Esterbauer, H. (1987). Investigations of lignocellulosic materials by the carbon-13 NMR CP MAS method. *Carbohydrate Research*, *164*, 85–95.
- Strauss, U.P., Porcja, R.J., & Chen, Y. (1991). Volume effects of starch water interactions. In H. Levine, & L. Slade (Eds.), *Water relationships in foods* (pp. 351–364). New York-EUA: Plenum Press.
- Sun, J.X., Sun, X.F., Zhao, H., & Sun, R.C. (2004). Isolation and characterization of cellulose from sugarcane bagasse. *Polymer Degradation and Stability*, *84*, 331–339.
- Sun, X.F., Xu, F., Sun, R.C., Fowler, P., & Baird, M.S. (2005). Characteristics of degraded cellulose obtained from steam-exploded wheat straw. *Carbohydrate Research*, *340*, 97–106.
- TAPPI TEST METHOD T222 om-88 (1999). Acid-insoluble lignin in wood and pulp. *Tappi Test Methods*. Atlanta: Tappi Press.
- Updegraff, D.M. (1969). Semi-micro determination of cellulose in biological materials. *Analytical Biochemistry*, *32*, 420–424.
- Wolf, W., Spiess, W.E.L., & Jung, G. (1984). The water-vapor sorption isotherms of microcrystalline cellulose (MCC) and of purified potato starch. Results of a collaborative study. *Journal of Food Engineering*, *3*, 51–73.
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D.H., & Zheng, C. (2007). Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, *86*, 1781–1788.
- Yoo, J., Alavi, S., Vadlani, P., & Amanor-Boadu, V. (2011). Thermo-mechanical extrusion pretreatment for conversion of soybean hulls to fermentable sugars. *Bioresour Technol*, *102*, 7583–7590.