



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

GINA ALEJANDRA GIL GIRALDO

**HIDROFOBIZAÇÃO COM ÓLEOS VEGETAIS E ÁCIDO
ORGÂNICO DE CELULOSE EXTRAÍDA DE CASCA DE
AVEIA**

Londrina
2021

GINA ALEJANDRA GIL GIRALDO

**HIDROFOBIZAÇÃO COM ÓLEOS VEGETAIS E ÁCIDO
ORGÂNICO DE CELULOSE EXTRAÍDA DE CASCA DE
AVEIA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia, do Departamento de Bioquímica e Biotecnologia da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Biotecnologia.

Orientadora: Profa. Dra. Suzana Mali de Oliveira.

Londrina
2021

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

G433 GIRALDO, GINA ALEJANDRA.
HIDROFOBIZAÇÃO COM ÓLEOS VEGETAIS E ÁCIDO ORGÂNICO DE
CELULOSE EXTRAÍDA DE CASCA DE AVEIA / GINA ALEJANDRA
GIRALDO. - Londrina, 2021.
110 f. : il.

Orientador: Suzana Mali de Oliveira.
Tese (Doutorado em Biotecnologia) - Universidade Estadual de Londrina,
Centro de Ciências Exatas, , 2021.
Inclui bibliografia.

1. Biotecnologia - Tese. 2. Resíduos Lignocelulósicos - Tese. 3. Bioeconomia -
Tese. 4. Hidrofobicidade - Tese. I. Mali de Oliveira, Suzana . II. Universidade
Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. . III. Título.

CDU 66

GINA ALEJANDRA GIL GIRALDO

HIDROFOBIZAÇÃO COM ÓLEOS VEGETAIS E ÁCIDO ORGÂNICO DE CELULOSE EXTRAÍDA DE CASCA DE AVEIA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia, do Departamento de Bioquímica e Biotecnologia da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Biotecnologia.

BANCA EXAMINADORA

Orientadora: Profa. Dra Suzana Mali de Oliveira
Universidade Estadual de Londrina

Prof. Dr Alexandre Orsato
Universidade Estadual de Londrina

Prof. Dr Cesar Augusto Tischer
Universidade Estadual de Londrina

Profa. Dra Juliana Bonametti Olivato
Universidade Estadual de Ponta Grossa
(UEPG)

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

Londrina, 23 de fevereiro de 2021.

Dedico este trabalho com todo amor, às pessoas que sempre acreditaram em mim e em especial a Deus, meu esposo e meu filho, pelo apoio e dedicação incondicional.

AGRADECIMENTOS

Há muitas pessoas a quem deveria expressar os meus sinceros agradecimentos, mesmo não citando o nome de cada uma delas, deixo aqui registrado, agradecimentos, aos funcionários do Departamento de Bioquímica e Biotecnologia, e professores que de alguma forma contribuíram para a concretização deste projeto.

A professora Dr^a. Suzana Mali de Oliveira, orientadora da minha tese, gostaria de expressar a gratidão por seus ensinamentos, o apoio incondicional, agradeço a disponibilidade e conselhos que me ajudaram durante esta jornada e sua amizade desde o primeiro ao último momento deste trabalho.

Ao Técnico do laboratório, Nelson Janeiro Rodriguez pela ajuda e colaboração no desenvolvimento do trabalho.

À secretária do Departamento de Bioquímica e Biotecnologia, Elda Jonas Aguilar, pela amizade, os momentos de descontração, a ajuda e a eficiência no atendimento.

Aos funcionários que contribuíram para manutenção dos laboratórios o Sergio do Nascimento Evangelista, o Edivaldo Santos da Silva e a Sandra Defende, que sempre disponibilizam um ótimo ambiente de trabalho.

A todos meus colegas de doutorado obrigado pela boa camaradagem e apoio demonstrados, em particular as colegas a Talita Careta, Monica Alzate, Janaína Montavan pela força que me deram em todos os momentos, pelas palavras de apoio quando eu mais precisava, pela companhia nas aulas e nos laboratórios e principalmente pela amizade dedicada.

À CAPES pela bolsa de doutorado, muito obrigada.

Por fim, agradeço a Deus por ter me guiado até aqui, ao meu esposo (Miguel Navarro), amado filho (Emanuel Navarro), aos meus pais (Alberto e

Amparo), às minhas irmãs (Liliana e Erica) pelo carinho, apoio e compreensão. Vocês são as pessoas mais importantes na minha vida, pois acompanharam junto comigo todos os momentos, tristes, difíceis, alegres e compensadores, durante estes anos. A vocês todo o meu amor e gratidão para sempre.

“Um pouco de ciência nos afasta de Deus. Muito, nos aproxima”

(Louis Pasteur)

GIL GIRALDO, Gina Alejandra. **Hidrofobização com óleos vegetais e ácido orgânico de celulose extraída de casca de aveia**. 2021. 110 f. Tese (Doutorado em Biotecnologia) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2021.

RESUMO

Nos últimos anos tem havido um grande interesse na valorização dos resíduos agroindustriais transformando-os em produtos de maior valor agregado, como por exemplo, para a obtenção de celulose. Neste trabalho, a celulose extraída da casca de aveia através do branqueamento com ácido peracético foi modificada quimicamente com o objetivo de aumentar a sua hidrofobicidade através da reação de esterificação. Foram empregados compostos orgânicos não tóxicos e de fonte renovável, assim como, processos ecoamigáveis, tais como a extrusão reativa e ultrassonicação para a modificação da celulose. Numa primeira etapa, foram obtidas amostras de celulose modificadas com óleos vegetais (óleos de soja, girassol e coco), empregando-se o processo de ultrassonicação. Numa segunda etapa, a celulose foi modificada com ácido cítrico, empregando os processos de ultrassonicação e extrusão reativa. As amostras foram caracterizadas por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), propriedades térmicas, molhabilidade, capacidade de absorção de água e óleo e propriedades de adsorção de água. Tanto nas amostras modificadas com óleo vegetal, quanto nas amostras modificadas com ácido cítrico, pôde-se confirmar a reação de esterificação através do aparecimento de uma nova banda entre 1735-1747 cm^{-1} nos espectros de FTIR. O padrão de cristalinidade não foi afetado nas amostras modificadas, assim como a morfologia das fibras de celulose. Todas as amostras modificadas apresentaram menores valores de capacidade de absorção de água, maiores valores para capacidade de absorção de óleo, e maior afinidade por solventes não polares. Nossos resultados confirmaram que a modificação da celulose através da reação com compostos orgânicos de baixa toxicidade é benéfica para aumentar a hidrofobicidade da celulose, assim como, o uso da extrusão reativa e da ultrassonicação, como processos ecoamigáveis, simples e com tempos de reação mais curtos podem ser uma alternativa viável para a obtenção da celulose esterificada.

Palavras-chave: casca de aveia; celulose; modificação química; hidrofobização; compostos orgânicos.

GIL GIRALDO, Gina Alejandra. **Hydrophobization with vegetable oils and organic acid from cellulosis extracted from oat hulls**. 2021. 110 p. Thesis (Doctorate in Biotechnology) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2021.

ABSTRACT

In recent years there has been a great interest in the valorization of agroindustrial residues, transforming them into products with higher added-value, such as for the obtainment of cellulose. In this study, cellulose extracted from oat hulls by bleaching with peracetic acid was chemically modified in order to increase its hydrophobicity through the esterification reaction. Organic, non-toxic and renewable source compounds were used to modified the cellulose, as well as ecofriendly processes, such as reactive extrusion and ultrasonication. In a first step, cellulose was modified with vegetable oils (soybean, sunflower and coconut oils), using the ultrasonication process. In a second stage, cellulose was modified with citric acid, using ultrasonication and reactive extrusion assisted processes. The samples were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (DRX), scanning electron microscopy (SEM), thermal properties, wettability, water and oil absorption capacities and water adsorption properties. In both groups of samples, modified with vegetable oils and citric acid, it was possible to confirm the esterification reaction through the appearance of a new band between 1735-1747 cm^{-1} in FTIR spectra. The crystallinity pattern was not affected in the modified samples, as well as the morphology of the cellulose fibers. All modified samples showed lower values for water absorption capacity, higher values for oil absorption capacity, and greater affinity for non-polar solvents. Our results confirmed that the modification of cellulose through the reaction with low toxicity organic compounds was beneficial to increase the hydrophobicity of cellulose, as well as the use of reactive extrusion and ultrasonication, as eco-friendly processes, simple and with short reaction times, being viable alternatives for obtaining esterified cellulose.

Keywords: oat hulls; celulose; chemical modification; hydrophobization; organic compounds.

LISTA DE FIGURAS

REVISÃO DA LITERATURA

Figura 1	Estruturas da biomassa lignocelulósica	16
Figura 2	Composição química parcial da casca de aveia	18
Figura 3	Abordagem do ciclo integrado de biorrefinaria como estratégias integradas para aplicações de múltiplos propósitos	21
Figura 4	Estrutura Molecular da Celulose. (a) Celobiose, unidade repetitiva da celulose. (b) Ligações intramoleculares e intermoleculares da celulose. (c) Região cristalina e região amorfa da celulose	23
Figura 5	Diagrama do polimorfismo da celulose	24
Figura 6	Modificação química por esterificação do grupo hidroxila exposto na superfície da celulose.....	30

ARTIGO I

Figure 1	FTIR spectra of cellulose and MC samples modified with (a) soybean oil, (b) sunflower oil and (c) coconut oil.....	59
Figure 2	X-ray diffractograms of cellulose and MC samples modified with (a) soybean oil, (b) sunflower oil and (c) coconut oil	61
Figure 3	SEM images of cellulose and MC samples modified with soybean, sunflower and coconut oils	62
Figure 4	Dispersions of cellulose and MC samples modified with soybean, sunflower and coconut oils in water/dichloromethane system.....	64
Figure 5	Moisture sorption isotherms and parameters of the GAB of cellulose and modified cellulose with (a) soybean, (b) sunflower and (c) coconut oils The lines are derived from GAB model	67
Figure 6	Moisture adsorption kinetics of cellulose and MC samples modified with (a) soybean, (b) sunflower and (c) coconut oils.....	69

ARTIGO II

Figure 1	FTIR spectra of cellulose and CA modified cellulose by (a) ultrasonication and (b) reactive extrusion.....	84
-----------------	--	----

Figure 2	X-Ray diffractograms of cellulose and CA modified cellulose by (a) ultrasonication and (b) reactive extrusion	86
Figure 3	TGA/DTGA curves of cellulose and CA modified cellulose by (a) ultrasonication and (b) reactive extrusion.....	87
Figure 4	DSC curves of cellulose and CA modified cellulose by (a) ultrasonication and (b) reactive extrusion.....	89
Figure 5	SEM of cellulose and CA modified cellulose by ultrasonication and reactive extrusion	90
Figure 6	Dispersions of cellulose and CA modified cellulose by ultrasonication and reactive extrusion in water/dichloromethane system.....	91
Figure 7	Moisture sorption isotherms of cellulose and modified cellulose by ultrasonication and reactive extrusion. Lines are derived from GAB models	93

LISTA DE TABELAS

ARTIGO I

Table 1	Water and oil adsorption capacities of cellulose and MC samples modified with soybean (S), sunflower (SF) and coconut (C) oils	65
Table 2	GAB model parameters for cellulose and MC modified with soy (S), sunflower (SF) and coconut oils (C) (MCA401min, MCA402min, MCA801min and MCA802min)	68
Table 3	PELEG model parameters for cellulose and MC samples with soy (S), sunflower (SF) and coconut (C) oils	70

ARTIGO II

Table 1	TGA parameters of cellulose and modified cellulose samples submitted to ultrasonication and reactive extrusion	88
Table 2	Water and oil absorption capacities of cellulose and modified cellulose by ultrasonication and reactive extrusion.	92
Table 3	GAB model parameters of cellulose and cellulose samples modified by ultrasonication and reactive extrusion.	93

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CA	Citric acid
CI	Crystallinity index
DP	Grão de polimerização
DSC	Calorimetria diferencial exploratória
DRX	Difração de raios-X
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
GAB	Guggenheim-Anderson-de-Boer
OAC	Oil absorption capacity
Pa	Ácido peracético
MC	Modified cellulose
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
RH	Relative humidity
TCM	Triglicerídeos de cadeia média
TGA	Thermogravimetric analysis
DTGA	Derivada análises de termgavimetria
UEL	Universidade Estadual de Londrina
WAC	Water absorption capacity

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	OBJETIVOS	14
2.1	OBJETIVO GERAL	14
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3	REVISÃO DA LITERATURA	15
3.1	RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS	15
3.2	CASCA DE AVEIA	17
3.3	BIORREFINARIA	18
3.4	CELULOSE	21
3.5	EXTRAÇÃO DE CELULOSE	25
3.6	MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIE DA CELULOSE PARA HIDROFOBIZAÇÃO	28
3.7	MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIE DA CELULOSE PARA HIDROFOBIZAÇÃO EMPREGANDO-SE AGENTES DE ESTERIFICAÇÃO ORGÂNICOS – ÓLEOS VEGETAIS E ÁCIDO CÍTRICO.....	30
	REFERÊNCIAS	35
4	ARTIGO I	50
5	ARTIGO II	76
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	100
7	PATENTE I	101
8	PATENTE II	105

1 INTRODUÇÃO

A celulose é o biopolímero mais abundante na natureza e tem sido empregada para as mais diversas aplicações, como por exemplo, nas indústrias têxtil, de alimentos, farmacêutica, na exploração de petróleo e na produção de bioetanol de segunda geração, dentre outras. A celulose pode ser obtida de uma grande variedade de matérias-primas naturais, porém a sua fonte comercial mais importante ainda é a madeira, sendo capaz de atender à crescente demanda por produtos de fonte renovável e biocompatíveis, porém os processos de extração da celulose da madeira ainda são processos bastante poluentes, e a busca por matérias-primas alternativas tem levantado o interesse de muitos pesquisadores (EYLEY; THIELEMAN, 2014; IBÁ, 2019).

A celulose pode ser obtida alternativamente a partir de resíduos agroindustriais, conhecidos também como materiais lignocelulósicos, e muitos deles apresentam uma menor quantidade de lignina que a madeira, sendo, portanto, matérias-primas com grande potencial para extração de celulose. Neste sentido, o emprego de resíduos agroindustriais tais como, palha de trigo, casca e palha de arroz, casca e palha de aveia, casca de soja, palha de milho, fibra de milho, dentre outros, tem crescido substancialmente, por serem uma alternativa interessante para a extração de celulose, uma vez que apresentam baixo custo, elevada disponibilidade, baixa densidade, boa resistência térmica e mecânica, e são biodegradáveis e provenientes de fonte renovável (MOSIER *et al.*, 2005).

A casca da aveia é um subproduto da moagem do grão (DESHPAND; SINGH; SINGH, 1991; WEBSTER, 1996), e representa de 25 a 30% do peso do mesmo. A composição química parcial da casca, com base no peso seco, apresenta teor de celulose de 29%, hemicelulose de 28% e lignina de 22% (TAMANINI *et al.*, 2004). Independentemente da origem, a estrutura química da celulose é a mesma: unidades de glicose conectadas por ligações glicosídicas tipo $\beta(1-4)$ (AGRAWAL *et al.*, 2014).

Ao contrário do seu monômero, a glicose, a celulose é insolúvel em água e em muitos solventes orgânicos, o que é necessário para sua própria função como sustentação estrutural nas paredes celulares vegetais (OGEDA; PETRI, 2010). Embora a celulose seja uma molécula polar, com vários grupamentos hidroxila com capacidade de formação de ligações de hidrogênio, sua baixa solubilidade se deve à

formação de ligações de hidrogênio, que são responsáveis pela formação de uma estrutura supramolecular densamente arranjada, sem deixar de mencionar a cristalinidade, que certamente afeta a solubilidade (COURTENAY; SHARMA; SCOTT, 2018; HASSAN; HASSAN; OKSMAN, 2011; LEE *et al.*, 2011; TANG *et al.*, 2017). Outro fator que está relacionado à insolubilidade da celulose é a baixa flexibilidade estrutural das suas cadeias (MEDRONHO *et al.*, 2012).

A presença dos grupamentos hidroxila localizados na posição equatorial do anel conferem à celulose um caráter hidrofílico, com elevada capacidade de rearranjo de moléculas de águas em seu entorno. Esta característica hidrofílica restringe o seu uso para algumas aplicações como tratamentos de água com resíduos lipídicos, além de poder resultar em redução da estabilidade estrutural do biopolímero. Pela riqueza de grupamentos hidroxila em sua superfície a molécula de celulose possui caráter polar, e a sua modificação química, por exemplo, através da esterificação, promove a substituição desses grupamentos que são hidrofílicos por grupamentos apolares, resultando em superfícies mais hidrofóbicas (COURTENAY; SHARMA; SCOTT, 2018; HASSAN; HASSAN; OKSMAN, 2011; LEE *et al.*, 2011; TANG *et al.*, 2017).

Devido às características estruturais da celulose, a modificação da mesma pode ser uma alternativa tecnológica para melhorar a sua hidrofobicidade, potencializando assim suas propriedades e convertendo-se em um material promissor em diferentes setores industriais (LU *et al.*, 2012). Uma grande proporção de reagentes químicos de fontes não renováveis e prejudiciais ao meio ambiente são utilizados para a modificação química da celulose, tais como haletos de amônio (propriedade surfactantes), dióxido de titânio, polidopamina (tratamentos de água residuais), grafeno ou óxido de grafeno, nanopartículas de metais nobres, nanopartículas de óxido de metal. Em função disto, tem se buscado nos últimos anos substituição dos reagentes químicos de origem sintética por agentes orgânicos reativos menos agressivos e, preferivelmente, de fonte renovável.

Compostos orgânicos como óleos vegetais (soja, girassol e coco) e ácido cítrico podem ser uma alternativa para produzir celulose modificada, permitindo aumentar a sua hidrofobicidade através do processo de esterificação, trazendo vantagem na redução do impacto ambiental gerado pela geração de efluentes tóxicos.

No laboratório de pesquisa do Departamento de Bioquímica e

Biotecnologia do Centro de Ciências Exatas da Universidade Estadual de Londrina, há mais de 5 anos trabalha-se com a extração, caracterização de celulose e nanocelulose a partir de resíduos agroindustriais através do emprego de reagentes livres de cloro (PASCHOAL *et al.*, 2015; NASCIMENTO *et al.*, 2016) e processos que visam a mínima geração de efluentes, tais como a extrusão reativa (DEBIAGI *et al.*, 2020a; 2020b; MERCI *et al.*, 2015) e a ultrassonicação (DEBIAGI *et al.*, 2019; MANTOVAN *et al.*, 2020; ; MARIM *et al.*, 2020; MELLO *et al.*, 2020).

Atualmente, poucos estudos descrevem a modificação de celulose com reagentes oriundos de fonte renovável, empregando-se processos simples, rápidos e de baixo impacto ambiental. A proposta deste trabalho será produzir e caracterizar celulose extraída da casca de aveia empregando-se reagentes livres de cloro, e modificar esta celulose com óleos vegetais e ácido cítrico, e analisar a influência das modificações em relação à hidrofobicidade da celulose, e outras propriedades.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Produzir celulose a partir da casca de aveia e modificá-la com óleos vegetais (soja, girassol e coco) e ácido cítrico com vistas ao aumento da sua hidrofobicidade empregando os processos de ultrassonicação e extrusão reativa.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Padronizar as condições de ultrassonicação e extrusão reativa para modificar a celulose;
- Analisar a influência da modificação da celulose com óleos vegetais e com ácido cítrico quanto ao aumento de hidrofobicidade através das medidas de molhabilidade, capacidade de absorção de água e de óleo, isotermas e cinética de adsorção de água;
- Caracterizar a celulose modificada quanto à sua estrutura e morfologia utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise termogravimétrica (GTA/DTGA), calorimetria diferencial exploratória (DSC), difração de raios-X (DRX) e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

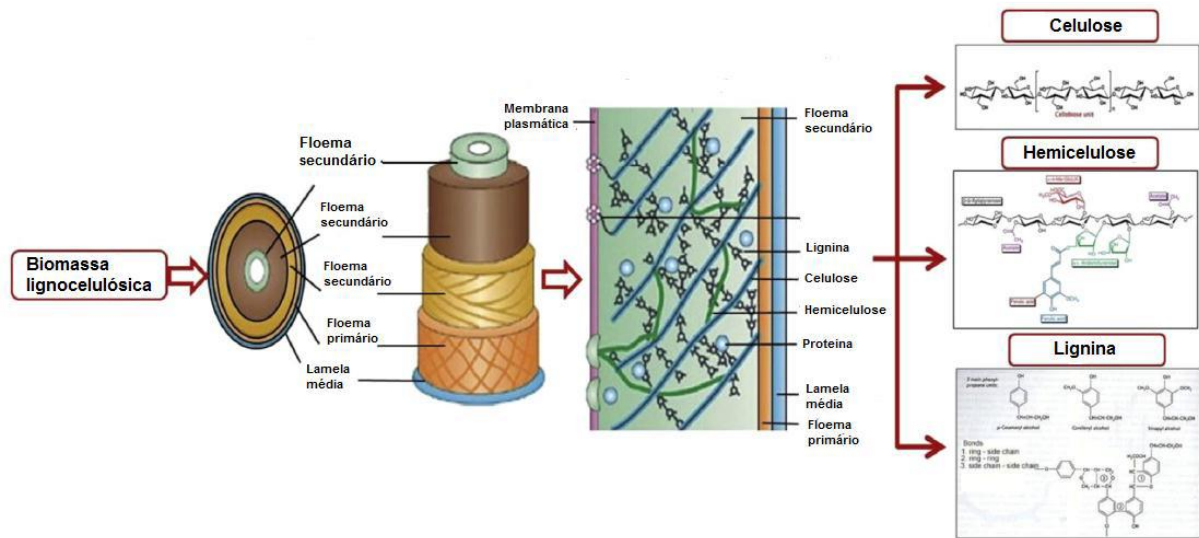
3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS

O termo material lignocelulósico é um termo geral atribuído a todos os materiais de origem vegetal que apresentam celulose, hemicelulose e lignina como componentes majoritários (GONÇALVES, 2014). Os materiais lignocelulósicos provenientes de resíduos agrícolas são uma interessante alternativa de matéria-prima, dividida em primária (grãos e oleaginosas), secundária (biomassa celulósica de resíduos de culturas e culturas energéticas) e terceira (microalgas). A secundária e a terciária têm atraído interesse de pesquisa porque são consideradas como materiais não-alimentares, não apresentando concorrência com as indústrias de alimentos, além de apresentar menor custo do que matérias-primas convencionais, além de elevada disponibilidade (LIU *et al.*, 2014; OBIORA; LOPE; TIM, 2017).

A maioria dos resíduos lignocelulósicos agroindustriais consiste principalmente em três componentes, celulose (30-60%), hemiceluloses (10-40%) e lignina (4-30%) (MENON, RAO, 2012; KAPARAJU *et al.*, 2009; ANWAR GULFRAZ; IRSHAD, 2014) (Figura 1), que são quimicamente ligadas por interações não covalentes e ligações cruzadas covalentes (PÉREZ *et al.*, 2002) na parede celular vegetal. Celulose e hemiceluloses são polissacarídeos estruturais e a proporção de celulose: hemiceluloses geralmente varia entre 2: 1 a 1: 1 (SCHÄDEL *et al.*, 2010). Nesses materiais a celulose, em geral, é o componente químico majoritário, e as suas fibras se localizam em volta de uma matriz amorfa de hemicelulose e lignina. A composição e concentração dos componentes variam entre os diferentes tipos de materiais lignocelulósicos de acordo com as espécies de plantas, idade e posição no caule da planta do solo, condições climáticas e manejo a que as plantas foram submetidas durante seu crescimento (DA SILVA *et al.*, 2018).

Figura 1 - Estrutura da biomassa lignocelulósica.



Fonte: Adaptado de Menon e Rao (2012)

Uma grande diversidade de resíduos lignocelulósicos é proveniente do agronegócio, e dentre as destinações mais utilizadas para estes resíduos está à disposição em aterros, venda, reciclagem, incineração e transformação, esta última sendo a que mais instiga os pesquisadores, por gerar a possibilidade de dar valor agregado aos subprodutos gerados (ABRELPE, 2020; PACHÓN; MANDADE; GNANSOUNOU, 2020).

Estima-se que cerca de 140 bilhões de toneladas de biomassa do setor agrícola são gerados todos os anos no mundo (FOSTER-CARNEIRO *et al.*, 2013; PERLATTI, FORIM, ZUIN, 2014, SADH; DUHAN; DUHAN, 2018). Desenvolver estratégias alternativas para evitar perdas e produzir produtos de alto valor agregado poderia minimizar o volume de materiais não renováveis (fontes fósseis) que são usados atualmente, diminuindo a dependência destes recursos, e seria o suficiente para reduzir as emissões de gases de efeito estufa. Portanto, considerando o volume disponível e o baixo custo, associados a estrutura e heterogeneidade química, todos os resíduos agroindustriais podem ser considerados, quanto ao seu potencial químico e material, como uma fonte de energia e ótima matéria-prima para a obtenção de novos materiais (LIN, LUQUE, 2014; TUCK *et al.*, 2012; ZUIN, RAMIN, 2018).

O Brasil registrou avanços em 2019 em relação ao reaproveitamento dos resíduos, os números referentes à geração de resíduos revelam um total anual de 79 milhões de toneladas de 2018 a 2019, onde o 92% foram coletados e redirecionados. Ainda existe um grande caminho para que estes sejam avaliados como alternativa de geração de novos materiais, sendo um desafio procurar soluções tecnológicas às problemáticas ambientais, sociais e econômicas decorrentes do manejo inadequado dos resíduos no Brasil (ABRELPE, 2020)

Os resíduos lignocelulósicos podem ser redirecionados para o desenvolvimento de tecnologias “verdes” através da biotecnologia, para a obtenção de produtos de alto valor agregado, como é o caso da celulose, com o intuito de reduzir os impactos negativos do seu descarte e destinação inadequados e suas consequências (FURLAN; DUARTE; MUARTE, 2012; JAWAID; ABDUL KHALIL, 2011; KU *et al.*, 2011; OECD-FAO, 2019).

3.2 CASCA DE AVEIA

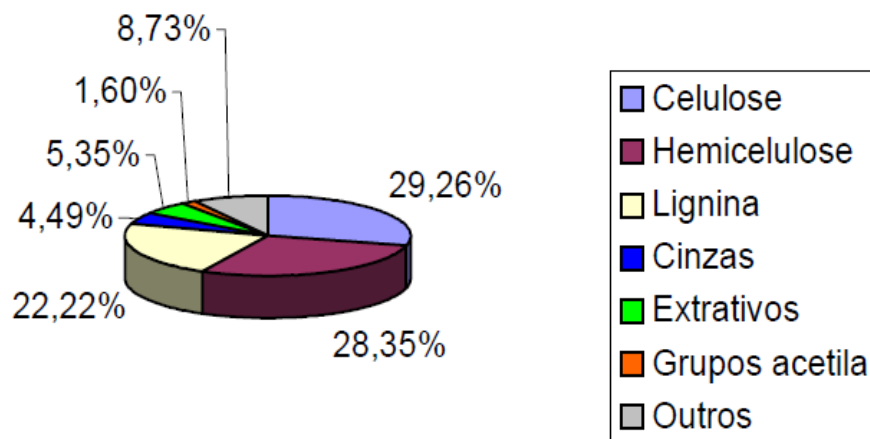
Aveia branca (*Avena sativa*) é um cereal de inverno cultivado principalmente nos estados do Rio Grande do Sul, Paraná e Santa Catarina. Sua produção mundial anual é bastante expressiva, em torno de mais de 50 milhões de toneladas por ano. No Brasil, desde 2016, a aveia branca teve seu maior aumento em área cultivada, de 118,4 mil hectares para 218,3 mil hectares (DALL CORTIVO, 2017). A produção brasileira de grãos de aveia aumentou de 37,4 mil toneladas em 1976, para 900,6 mil toneladas no ano de 2020 (CONAB, 2020), eliminando, dessa forma, a necessidade de importação desse cereal.

Neste contexto, a aveia assume papel cada vez mais importante no sistema produtivo brasileiro. No entanto, o processamento de aveia para consumo humano gera resíduos, com a casca, que têm como função a proteção do grão contra fatores do ambiente e ataque de patógenos (KUREK *et al.*, 2002). As cascas se desprendem dos grãos e parte do endosperma, são aproximadamente mais de 265.000 toneladas que não tem uma reutilização adequada, razão pela qual, a produção desse resíduo ainda não possui valor econômico (DUARTE; MAURLE, 2012). É um subproduto mal utilizado, tornando-se em um poluente ambiental.

A casca gerada no processamento do cereal (moagem da aveia) tem

um grande potencial, especialmente em relação à quantidade de matéria-prima que, segundo Webster (1986), representa aproximadamente o 30% da massa do cereal, com aproximadamente 90% de fibra, que é superior a trigo (47%) ou farelo de milho (62%) (GALDEANO; GROSSMANN, 2006). A composição química parcial da casca (Figura 2) com base no peso seco, apresenta teor de celulose de 29%, hemicelulose de 28% e lignina de 22% (TAMANINI *et al.*, 2004), e seu uso pode ser interessante como matéria-prima para obtenção de produtos de interesse industrial como a celulose.

Figura 2 – Composição química parcial da casca de aveia



Fonte: Tamanini *et al.* (2004)

3.3 BIORREFINARIA

O aproveitamento de resíduos agroindustriais está inserido no conceito de biorrefinarias, as quais têm como objetivo explorar diferentes matérias-primas renováveis para a obtenção de biocombustíveis e produtos clássicos oriundos do petróleo, sempre respeitando os critérios da sustentabilidade em seus processos (COTANA *et al.*, 2014; DUQUE *et al.*, 2014; GANGULY *et al.*, 2020). Segundo Abdul khalil *et al.* (2014), o sistema de biorrefinarias pode ser compreendido como a evolução das tecnologias, que visa explorar o potencial dos resíduos em conjunto com processos biológicos, químicos e térmicos, tendo como resultado produtos variados, com baixo custo e melhor competitividade.

A biorrefinaria pode ser classificada como de primeira ou segunda geração, considerando-se a matéria-prima empregada. Biorrefinarias de primeira geração usam culturas comestíveis para processos simples, como a produção de biodiesel a partir de óleos vegetais e produção de bioetanol a partir de culturas energéticas. No entanto, estas culturas estão disponíveis apenas em certas estações, e a degradação espontânea pode ser um problema durante o armazenamento de longa data, resultando em processos pouco sustentáveis. Biorrefinarias de segunda geração utilizam produtos não comestíveis como resíduos agrícolas, industriais, zootécnicos, pesqueiros e florestais como principais matérias-primas, o que pode resultar em produção sustentável de energia e produtos químicos; no entanto, os processos são geralmente mais complexos (ÖZDENKÇI *et al.*, 2017).

O conceito de biorrefinaria atende à visão de uma economia sustentável usando recursos biológicos (DE BHOWMICK; SARMAH; SEN, 2018; MENON, RAO, 2012), com o objetivo de reduzir custos, melhorar a competitividade de novos produtos e explorar o potencial de alguns resíduos. O intuito da biorrefinaria, é melhorar o uso dos recursos naturais e diminuir os efluentes gerados, maximizando os benefícios e o lucro (PACHÓN; MANDADE; GNANSOUNOU, 2020).

Neste contexto, o desenvolvimento de novas tecnologias e soluções que levem ao aproveitamento de todo o potencial econômico e energético da biomassa lignocelulósica é de fundamental importância, devendo ser considerada, ainda, a sustentabilidade das cadeias produtivas, que passa por uma avaliação criteriosa dos impactos ambientais, econômicos e sociais (SHARMA; SAINI, 2020).

A diversificação de matérias-primas é a principal característica da biomassa vegetal, o que demanda diferentes tecnologias de cultivo e manejo. Na atualidade, a biomassa vegetal agroindustrial é dividida em quatro tipos:

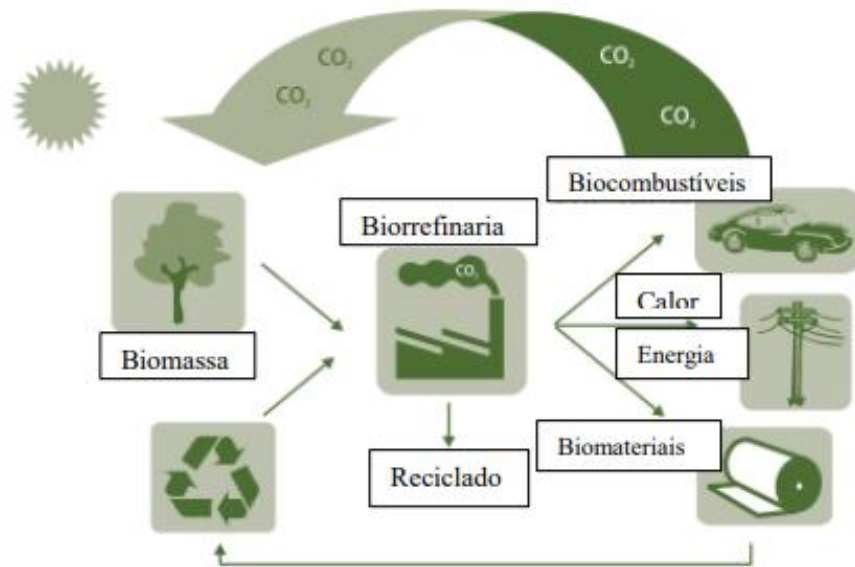
- Biomassa lignocelulósica, a mais representativa em termos de quantidade de massa disponível;
- Biomassa sacarósica (cana-de-açúcar e sorgo sacarínico);
- Biomassa oleaginosa (soja, girassol e palma);
- Biomassa amilácea (batata, milho e beterraba) (VAZ Jr, 2013).

O Brasil é um país mundialmente conhecido por sua grande capacidade de produção de produtos agrícolas e como consequência uma grande

quantidade de biomassa vegetal, muitas vezes refletida na exportação de *commodities* agrícolas. Porém, mesmo sendo estratégica a produção e exportação de tais *commodities*, a possibilidade de agregar valor à biomassa deve ser considerada como uma oportunidade de geração de conhecimentos técnico-científicos nacionais, que levarão a oportunidades de emprego nas indústrias, especialmente nas indústrias de alimentos, química e farmacêutica (AMULYA; DAHIYA; VENKATA-MOHAN 2016; BATISTA-MENESES et al., 2020; CANAL BIOENERGIA, 2016).

Esta necessidade está forçando a humanidade a mudar da economia linear baseada em recursos fósseis para a bioeconomia circular sustentável, exigindo matérias-primas renováveis que tenham potencial para gerar um espectro de produtos de base biológica, envolvendo áreas multidisciplinares como ciência, gestão e engenharia (AMULYA; JUKURI; VENKATA-MOHAN, 2015). Neste contexto, os resíduos agroindustriais são considerados um potencial para o desenvolvimento de uma bioeconomia (VENKATA-MOHAN et al., 2017). É claro que a mudança de uma economia linear para uma economia circular se faz necessária, portanto, a plataforma de biorrefinaria deve ter uma visão ambiciosa para o futuro, promovendo uma mudança do consumo de reservas fósseis para recursos renováveis ou "verdes" (VENKATA-MOHAN et al., 2016). Segundo Ganguly et al. (2020) a biorrefinaria tem capacidade de promover um crescimento econômico sustentável e uma transformação positiva das economias, ao introduzir bioprodutos no mercado, transformando resíduos em eletricidade, materiais, combustíveis e uma série de novos materiais (Figura 3).

Figura 3 - Abordagem do ciclo integrado de biorrefinaria como estratégias integradas para aplicações de múltiplos propósitos.



Fonte: BNDES e CGEE, 2008

A abordagem da biorrefinaria pode resultar em vários produtos importantes como biocombustíveis (H_2 , CH_4 , biodiesel), produtos químicos (açúcares, ácidos carboxílicos, bioetanol, biobutanol), bioeletricidade, biofertilizantes e biopolímeros, como a celulose, que tem destaque por suas propriedades e características interessantes para diversas aplicações. A abordagem de biorrefinaria e economia circular pode ser capaz de proporcionar o a implantação de processos industriais sustentáveis e com menor impacto ambiental (BATISTA-MENESES *et al.*, 2020; DAHIYA *et al.*, 2018; GANGULY *et al.*, 2020).

3.4 CELULOSE

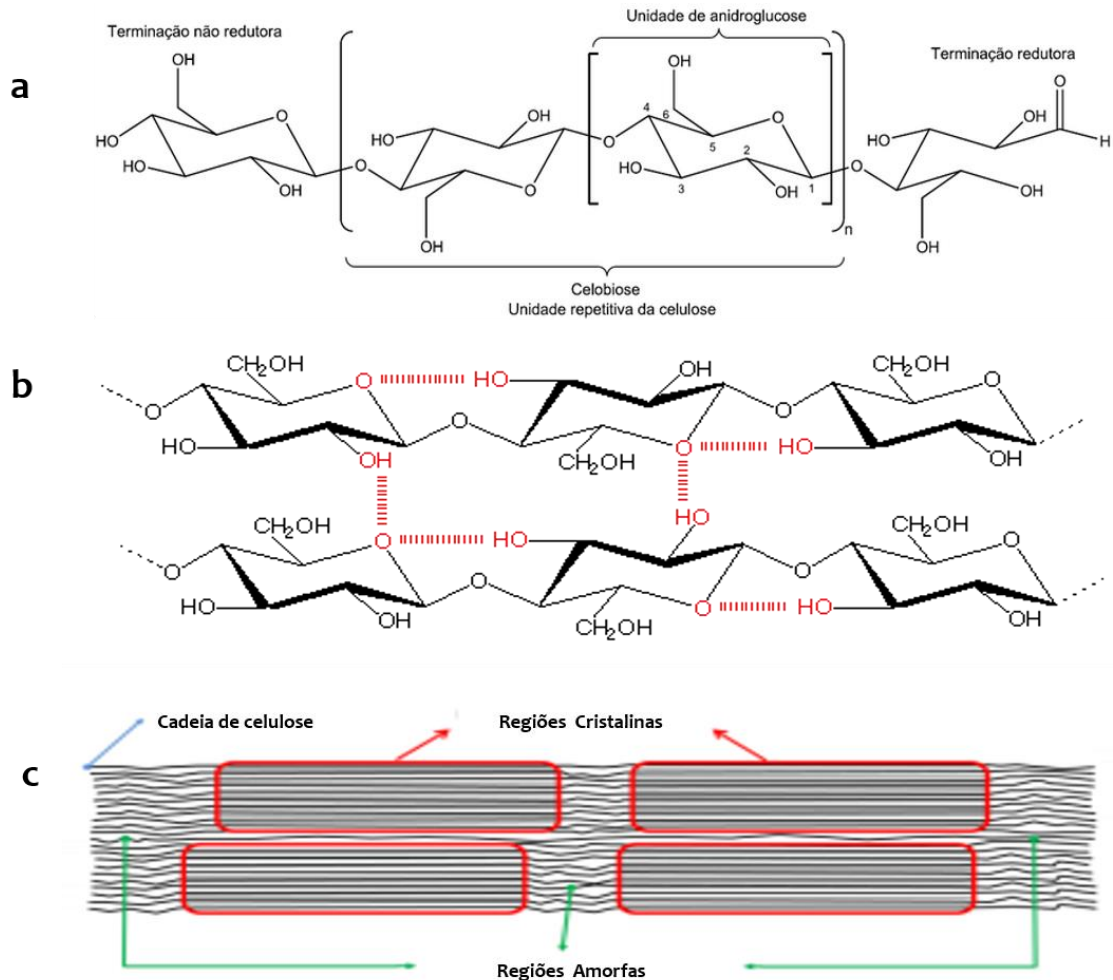
A celulose é um biopolímero que pode ser extraído principalmente de plantas, e de uma grande variedade de espécies vivas como fungos, algas, bactérias, e são os polímeros naturais mais abundantes e inesgotáveis disponíveis na Terra (KALIA *et al.*, 2014; CHING *et al.*, 2016). A história confirma que este biopolímero serviu à humanidade por mais de quinze décadas e provou ter um lugar

notável nas crônicas de polímeros com pesquisas que datam de 1838, quando Payen reconheceu esse polissacarídeo como uma substância importante, atribuindo assim o nome “celulose” (HOKKANEN; BHATNAGAR; SILLANPAA, 2016).

Do ponto de vista atual, a celulose tem uma estimativa 28,2 bilhões de toneladas produzidas anualmente. Desde 2018, o Brasil se consolidou como o segundo maior produtor mundial de celulose, atrás apenas dos Estados Unidos da América, exportando 14,7 milhões de toneladas, representando um incremento de 11,5% em relação ao ano anterior (IBÁ, 2019).

A celulose é composta pela repetição de unidades de β -D-glicopiranoose, as quais são unidas por ligações β -(1 \rightarrow 4), com três grupos hidroxila por unidade de glicose, o que faz da celulose uma ótima plataforma para modificações químicas de superfície (Figura 4a). A celobiose é a unidade básica da molécula de celulose (NGWABEBHOH; UFUK-YILDIZ, 2018). Os grupos hidroxilas em ambos os finais da cadeia de celulose exibem diferentes comportamentos, o carbono 1 (C₁) tem propriedades redutoras, em quanto o grupo hidroxila no carbono 4 (C₄) livre é dito não redutor. O polímero linear de celulose é fortemente associado através das ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares (Figura 4b), sendo que o primeiro tipo de interação é responsável pela rigidez da cadeia e o segundo pela formação da fibra (DONINI *et al.*, 2010). A celulose apresenta regiões altamente ordenadas, chamadas de regiões cristalinas, que compreendem de 50 a 70% do total, entrecortadas por regiões menos ordenadas, as regiões amorfas (Figura 4c).

Figura 4 - Estrutura Molecular da Celulose. (a) Celobiose, unidade repetitiva da celulose. (b) Ligações intramoleculares e intermoleculares da celulose. (c) Região cristalina e região amorfa da celulose.

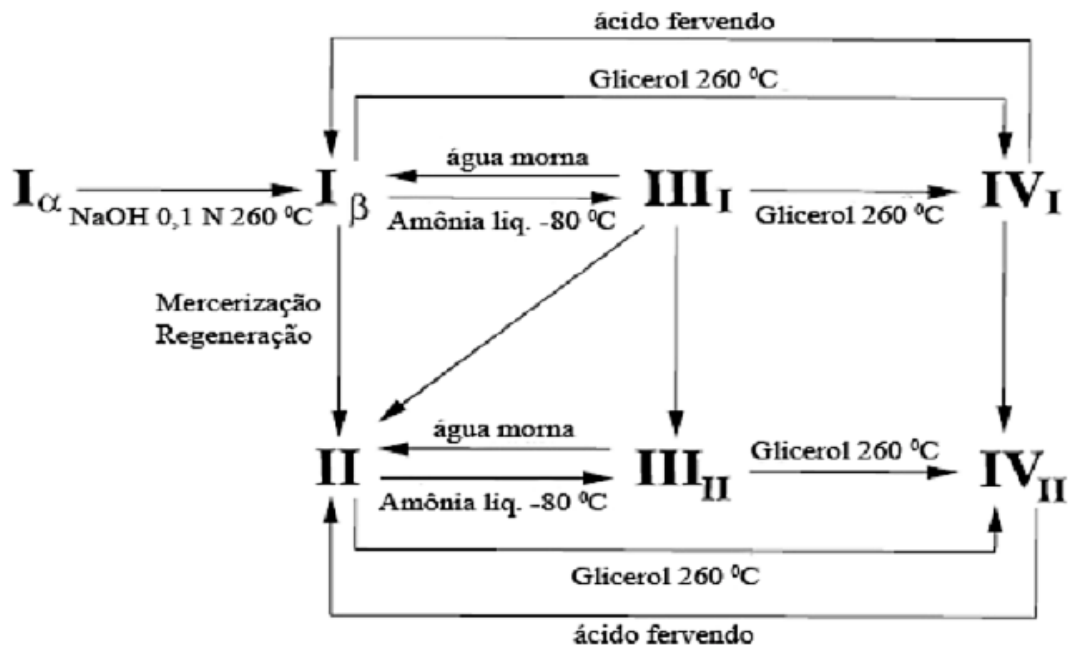


Fonte: (a) KLEMM et al. (2005). (b). MOYNA (1999). (c) Adaptado de CAMARGO (2016)

O tamanho molecular da celulose pode ser definido pela média do seu grão de polimerização (DP), isto é, número de unidades monoméricas na cadeia polimérica do esqueleto da celulose, este DP depende da origem da celulose, como é processada, o que por sua vez afeta as propriedades do material, por exemplo as cadeias de celulose em parede celular primária de plantas têm DP na faixa de 5.000 a 7.500, e o DP de celulose de madeira é de cerca de 10.000, e a de celulose de algodão 15.000 (OGEDA; PETRI, 2010). Diferenças no DP podem afetar a viscosidade das soluções de celulose, bem como as propriedades mecânicas do produto final.

O mecanismo de cristalização das microfibrilas pode dar origem a sete aloformas de celulose: I α e I β (celulose nativa), II, III_I, III_{II}, IV_I, IV_{II} interconvertíveis (Figura 5), onde a rede de ligações de hidrogênio e orientação molecular pode variar amplamente (MESQUITA, 2012).

Figura 5 - Diagrama do polimorfismo da celulose



Fonte: KROON-BATENBURG; BOUMA; KROON, 1996.

A celulose I é composta por duas distintas fases cristalinas que coexistem normalmente, conhecidas como I α e I β que se diferenciam por diferentes padrões de difração. A celulose I (alfa) é dominante nas algas e bactérias, possui uma estrutura cristalina triclinica, a celulose I (beta) predominante em plantas superiores, possui uma estrutura cristalina monoclinica com duas cadeias de celulose por cela unitária. A diferença ocorre nas ligações de hidrogênio e na conformação das cadeias de celulose vizinhas (FINK *et al.*, 1997; KOYAMA *et al.*, 1997; KLEMM *et al.*, 2006; MESQUITA, 2012).

O arranjo estrutural da celulose confere propriedades físicas únicas como: força de tensão, elasticidade, durabilidade, além de elevada capacidade de absorção e retenção de água, biodegradabilidade, não é tóxica, nem alergênica, por

estas propriedades é considerada um material biológico de alto potencial, o que leva a muitas pesquisas investigar seu comportamento térmico, físico/químico e até mesmo mecânico (LESTARI *et al.*, 2014). Essas propriedades permitem que a celulose seja aplicada em diferentes processos sob diferentes condições de operação (UMMARTYOTIN; MANUSPIYA, 2015). Devido a isto, as aplicações deste biopolímero são versáteis e vão além do seu emprego na indústria de papel, sendo usadas em áreas como tratamento de águas residuais (GE *et al.*, 2016) sistemas de liberação de medicamentos (SHEN *et al.*, 2016), engenharia de tecidos (SVENSSON *et al.*, 2005), embalagens (MIHALY-COZMUTA *et al.*, 2017; SOUZA *et al.*, 2020) e no setor de alimentos (FISCHER *et al.*, 2017; MARCHETTI; ANDRE'S, 2021; MA *et al.*, 2020).

De forma geral, a celulose utilizada atualmente pela indústria é proveniente da madeira, no entanto, para a remoção da lignina são utilizados processos convencionais que envolvem a utilização de reagentes químicos à base de cloro (cloro, dióxido de cloro, hipoclorito de sódio) (BRASILEIRO; COLODETTE; PILÓ-VELOSO, 2001; MARIM *et al.*, 2020). Esses processos apresentam o grande inconveniente da formação de compostos organoclorados, especialmente dioxinas e furanos, de toxidez elevada. O grande volume de água utilizado nestes processos e o descarte dessas águas residuais contendo organoclorados constituem um dos mais sérios problemas ambientais do setor de celulose (DUAN; YU; LI, 2017; TANDJAOUI *et al.*, 2016). A obtenção de celulose livre desses compostos tem levado à busca de processos alternativos como a utilização de fortes agentes oxidantes (oxigênio, peróxido de hidrogênio e ozônio), atendendo às legislações ambientais mais severas e demandas crescentes do mercado (AJEEL; AROUA; DAUD, 2015; GAO; TEPLYAKOV, 2014; TANDJAOUI *et al.*, 2016).

3.5 EXTRAÇÃO DE CELULOSE DE RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS

O pré-tratamento do material lignocelulósico proveniente de resíduos agroindustriais é um passo fundamental para a sua utilização eficiente. Favorece a ruptura da parede celular e tecidos internos da biomassa lignocelulósica através de processos de conversão químicos, bioquímicos ou físicos, envolvendo ruptura e desintegração das estruturas recalcitrantes (AGBOR *et al.*, 2011; AGU; TABI;

DUMONCEAUX, 2017; MOSIER *et al.*, 2005; QUINTERO, RAMON, CARDONA, 2011;), visando liberar a celulose da matriz de hemicelulose e lignina, e aumentar a sua porosidade (MELLO *et al.*, 2020; NOMANBHAY; HUSSAIN; PALANISAMY, 2013; ZHAO *et al.*, 2007; ZHU *et al.*, 2006;). Segundo Chandra e colaboradores (2015), o branqueamento muda a microestrutura, a macroestrutura e a composição química do material lignocelulósico. Neste processo, a lignina e a hemicelulose que fazem parte do complexo lignocelulósico se decompõem e são removidas.

Vários métodos de branqueamento que visam remover a lignina e hemicelulose têm sido propostos na literatura, mas a escolha do tratamento para uma determinada matéria-prima é influenciada por muitos fatores, como a preservação da integridade do biopolímero, diminuição de custos, facilidade do processo, maior estabilidade e baixa toxicidade (CHEN *et al.*, 2017; FERRAZ, 2018).

Legislações ambientais mais severas e demandas crescentes por tecnologias mais sustentáveis e menos poluentes têm levado à busca de processos alternativos de branqueamento, em especial para que o uso de cloro seja drasticamente reduzido. Em função disto, vários reagentes como oxigênio, peróxido de hidrogênio, dióxido de cloro e ozônio têm sido empregados (BRASILEIRO; COLODETTE; PILÓ-VELOSO, 2001, MARIM *et al.*, 2020; RAGAUSKAS *et al.*, 2014).

Durante o branqueamento, pode ocorrer degradação dos carboidratos paralela à remoção e modificação da lignina. Portanto, é necessário que se estabeleça um ponto de equilíbrio entre todas as variáveis do controle do branqueamento, como tempo, temperatura e quantidade de reagentes (VENTORIM *et al.*, 2009). As extrações oxidativas são tecnologias bem estabelecidas, que contribuem para a diminuição dos custos de branqueamento e também reduzem o emprego dos compostos clorados (ANDRADE; COLODETTE; BATALHA, 2015).

O peróxido de hidrogênio é um reagente químico bem conhecido no branqueamento de celulose. É utilizado em meio alcalino gerando o íon peridroxila (HOO^-), um oxidante poderoso e muito seletivo. A alcalinidade durante o branqueamento com H_2O_2 deve ser mantida durante o processo, de modo que se tenha sempre no sistema a presença do HOO^- , ao qual é atribuída a ação branqueante (MANTOVAN *et al.*, 2020; YAN *et al.*, 2020). As aplicações do peróxido de hidrogênio no branqueamento visam reduzir a quantidade de compostos

orgânoclorados dos efluentes e permitir a obtenção de celulose (JUNIOR; COLODETTE; MARTINO, 2015). Ele pode ser transportado facilmente e armazenado em forma de soluções aquosas com concentração de até 70% em massa. É pouco volátil e sua decomposição gera apenas oxigênio e água. (BIERMANN, 1996).

Posteriormente, devido ao seu elevado poder oxidante, os perácidos passaram a ser considerados como potenciais substitutos para os reagentes clorados empregados para o branqueamento. Os perácidos são geralmente preparados pela mistura de peróxido de hidrogênio (soluções de 50 a 70%) e o ácido correspondente. Além disso, o branqueamento com este tipo de reagente têm apresentado bons resultados em termos de resistência, indicando baixos índices de degradação da celulose. Durante o branqueamento, os perácidos são consumidos em reações de oxidação da lignina e em decomposições espontâneas. A decomposição espontânea dos perácidos envolve a formação de oxigênio (BRASILEIRO; COLODETTE; PILÓ-VELOSO, 2001; ZHANG; PEI; WANG, 2016).

Um dos perácidos mais estudados é o ácido peracético (Pa) que, desde o final da década de 40, vem sendo investigado como reagente de branqueamento e deslignificação. Pode ser preparado pela oxidação do ácido acético por peróxido de hidrogênio, esta reação é um equilíbrio em que estão presentes ácido acético, peróxido de hidrogênio e água. O ácido peracético, em meio ácido, é considerado um agente deslignificante altamente seletivo, devido à sua capacidade de oxidar estruturas ricas em elétrons, como os anéis aromáticos da lignina, formando quinonas e intermediários hidroxilados ainda mais reativos do que as estruturas iniciais (DUAN; YU; LI, 2017; JOHNSON, 1980).

Paschoal e colaboradores (2015), no branqueamento da casca de aveia com ácido peracético obtiveram fibras da casca de aveia descoloridas, com uma cor branca, e observaram que os componentes não-celulósicos da casca da aveia foram majoritariamente removidos por esse processo.

Duan, Yu e Li (2017) estudaram as alterações estruturais decorrentes da remoção da hemicelulose e lignina das fibras de juta através do branqueamento com ácido peracético, que se mostrou eficaz na separação de fibras de celulose individualizadas. De acordo com estes autores, o ácido peracético pode ser considerado um agente de branqueamento com grande potencial uso na indústria, por combinar excelentes efeitos de branqueamento com a geração de

efluentes de baixa toxicidade.

Marim e colaboradores (2020) realizaram branqueamento de bagaço de laranja com ácido peracético, e relataram que o ácido peracético é um forte agente oxidante com excelentes propriedades de branqueamento, apresentando baixo impacto ambiental quando comparado a reagentes clorados empregados em processos convencionais usados para extração de celulose, uma vez que gera produtos de decomposição não tóxicos.

3.6 MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIE DA CELULOSE PARA HIDROFOBIZAÇÃO

Devido à ampla gama de aplicações potenciais e propriedades inerentes importantes da celulose, há um esforço contínuo em como melhorar e otimizar as propriedades das fibras naturais à base de celulose. As aplicações da celulose são muitas vezes dificultadas devido à sua fraca dispersibilidade em solvente orgânico não polar. As fibras celulósicas têm uma tendência a se agregar devido à formação de ligações de hidrogênio inter e intra-moleculares entre os três grupamentos hidroxila da unidade de glicose, e este resulta em fraca dispersão de partículas em solventes não polares (MONDAL, 2017). Estudos mostraram que as propriedades da celulose podem ser alteradas pela modificação da superfície (CHEN *et al.*, 2014).

A capacidade de funcionalização da superfície das moléculas de celulose está ligada ao grupamento hidroxila do C₆ presente na unidade de glicose, que torna a celulose muito receptiva a funcionalização, já que fornece plataformas reativas para modificações químicas, uma vez que este grupo está exposto na superfície, conferindo à molécula sua característica hidrofílica. A redução da sua hidrofiliabilidade pode ser obtida pela substituição dos grupos hidroxila por outros grupos de interesse, possibilitando a hidrofobização da celulose (TANG *et al.*, 2017; 2018; DE OLIVEIRA, 2019).

Dentre as várias estratégias de modificação podemos citar a esterificação (LJUNGBERG *et al.*, 2005), cationização (HASANI *et al.*, 2008), carbaminação (HABIBI; DUFRESNE, 2008; SHANG *et al.*, 2013), sililação (YU *et al.*, 2015), amidação (HARRISSON *et al.*, 2011; MANGALAM; SIMONSEN; BENIGHT, 2009;), e eterificação (KLOSER; GRAY, 2010). De acordo com Her e colaboradores (2020) e Wang e colaboradores (2018), a esterificação representa a modificação

química mais promissora, e nas últimas décadas, houve uma extensa pesquisa na esterificação de celulose, devido à versatilidade de compostos que podem ser empregados para a esterificação, assim como, à sua simplicidade. A acetilação usando anidrido acético e ácido acético com um catalisador é a esterificação típica, porém uma série de compostos podem ser empregados (TEACĂ *et al.*, 2020).

Os ésteres de celulose são geralmente classificados em inorgânicos (fosfoésteres, sulfoésteres) e orgânicos (ésteres carbinicos). Ésteres de celulose de cadeia longa podem ser obtidos empregando-se métodos homogêneos e heterogêneos. Na esterificação homogênea as reações são realizadas em condições controladas, em basicamente três etapas: (1) ativação, (2) dissolução, e (3) derivatização da celulose, e entre as suas vantagens está uma distribuição mais uniforme das cadeias laterais ao longo do esqueleto de celulose e um maior controle da substituição. Apesar das vantagens do método homogêneo, na maioria dos casos, os ésteres de celulose de cadeia longa são produzidos em condições heterogêneas. Na rota heterogênea a celulose está insolúvel no início da reação, e não há controle sobre o grau de substituição (HEINZE *et al.*, 2006; 2018; KOSTAG *et al.*, 2019; WILLBERG-KEYRILÄINEN; ROPPONEN, 2019).

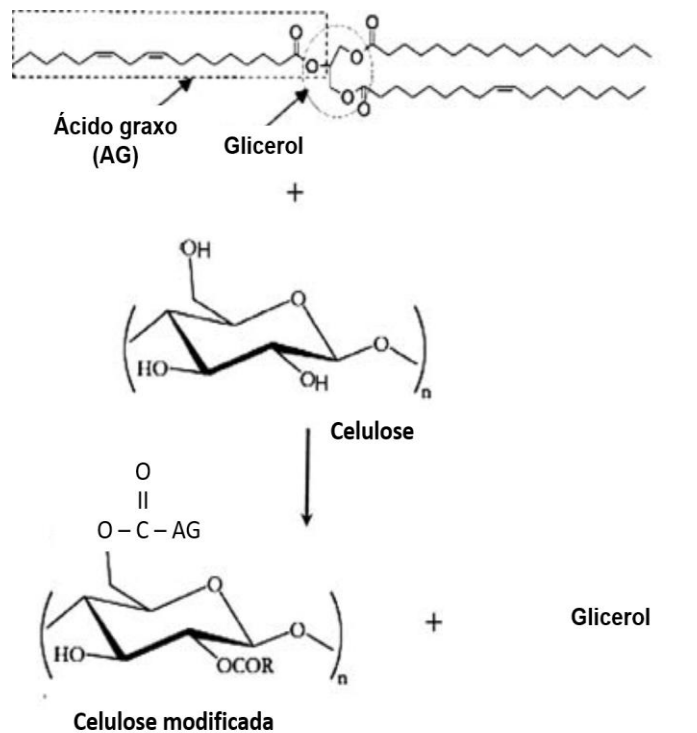
A maioria das modificações da celulose relatada na literatura ocorre pela rota heterogênea e com reagentes de origem sintética dada a dificuldade em se dissolver a celulose em água ou na maioria dos solventes orgânicos típicos. A reação heterogênea e os solventes sintéticos “não verdes” também podem apresentar restrições em relação à volatilidade, toxicidade e instabilidade no processamento da reação. Para superar este problema, o uso de agentes de esterificação de fontes naturais se configura como uma solução promissora (HER *et al.*, 2020; WILLBERG-KEYRILÄINEN; ROPPONEN, 2019).

Nos últimos anos tem se buscado substituir-se os reagentes químicos usados para a modificação dos biopolímeros, incluindo a celulose, por agentes orgânicos reativos, como alguns óleos vegetais e ácidos carboxílicos, como o ácido cítrico, dentre outros, o que pode ser considerada uma estratégia de menor impacto ambiental para modificação de superfície da celulose. Além destes compostos serem considerados agentes de esterificação de baixo custo e fonte renovável, configuram-se como uma excelente opção de modificação para alteração do caráter higroscópico da celulose, e são capazes de superar a toxicidade e os custos associados a outros agentes de esterificação (CHEN *et al.*, 2017; DE

CUADRO *et al.*, 2015; DANKOVICH; HSIEH, 2007; DEMITRI *et al.*, 2008; DONG *et al.*, 2013; DONG; LI, 2015; GHOSH; GANGOPADHYAY, 2000; GORADE *et al.*, 2019; HE *et al.*, 2018; LI; HER *et al.*, 2020; MOKHENA; JOHN, 2020; ROMEO *et al.*, 2020; RAMIREZ *et al.*, 2017).

Na Figura 6 está representada a esterificação do grupo hidroxila no C₆ da celulose empregando-se ácido graxo oriundo de óleos vegetais.

Figura 6 - Modificação química por esterificação com ácido graxo do grupo hidroxila exposto na superfície da celulose.



Fonte: próprio autor

3.7 MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIE DA CELULOSE PARA HIDROFOBIZAÇÃO EMPREGANDO-SE AGENTES DE ESTERIFICAÇÃO ORGÂNICOS – ÓLEOS VEGETAIS E ÁCIDO CÍTRICO

Os óleos vegetais representam um dos principais produtos extraídos de plantas, são substâncias hidrofóbicas, e são constituídos predominantemente por triglicerídeos, compostos formados majoritariamente por ésteres de ácidos graxos

com o glicerol. O Brasil produz grande diversidade de espécies vegetais oleaginosas, das quais é possível extrair óleos vegetais, uma vez que possui condições privilegiadas como clima e solo. Dentre as oleaginosas produzidas estão o óleo de soja, dendê (palma), girassol, algodão, amendoim, macaúba e canola (MAPA, 2014; CESAR *et al.*, 2015).

O que diferencia os óleos vegetais entre si é a sua composição em ácidos graxos, e neste trabalho serão empregados como agentes de esterificação óleos vegetais de três diferentes fontes, os óleos de soja, girassol e coco. Segundo Delbem (2014), o óleo de soja é composto majoritariamente por ácidos graxos insaturados com teores variando entre 79 e 88%, havendo predominância de ácido oleico C18:1(n9) em 24%, ácido linoleico C18:2 (n9, n12) em 54% e ácido linolênico C18:3 (n9, n12 e n15) em 7%.

O óleo de girassol apresentam em sua composição baixa quantidade de ácidos graxos saturados e alta em ácidos graxos poliinsaturados, em torno de 80 a 90%. Há predominância de ácido oleico C18:1(n9) de 14 a 40%, ácido linoléico C18:2(n9, n12) de 48 a 75% e ácido linolênico C18:3 (n9, n12 e n15) de <7% (OLIVEIRA; SUAEREZ; SANTOS, 2008).

O óleo de coco é caracterizado pela predominância de ácidos graxos saturados, sendo o ácido graxo láurico (C12:0) o mais representativo (cerca de 50%) (MYHRSTAD *et al.*, 2011), os triglicerídeos de cadeia média (TCM) correspondem a cerca de 70% a 80% do total.

O emprego dos óleos vegetais como agentes de esterificação é pouco explorado na literatura. Dankovich e Hsieh (2007) modificaram a superfície da celulose do algodão com triglicerídeos de vários óleos vegetais, incluindo soja, colza, azeitona e coco, e a reação com todos os tipos de óleos, exceto coco, resultaram em algodão hidrofóbico e com menor capacidade de absorção de água. Dong e colaboradores (2013) modificaram a superfície da celulose com óleo de soja através de um método simples misturando o óleo com etanol, como resultados houve uma diminuição da hidrofiliidade da celulose apresentando uma maior afinidade para solventes com baixa polaridade, como o diclorometano e o tolueno. Kale e colaboradores (2018) estudaram a modificação de celulose microcristalina com óleo de farelo de arroz, e confirmaram a sua hidrofobização. Mokhena e John (2020) relataram a modificação de nanocelulose com óleo de canola para conferir um caráter hidrofóbico ao material.

O ácido cítrico ou 2-hidroxi-1,2,3-propanotricarboxílico ($C_6H_8O_7$) e outros ácidos orgânicos também podem ser considerados agentes de esterificação em potencial. A ácido cítrico é um constituinte natural e metabólito comum de plantas e animais, encontrado em frutas cítricas como limão, laranja, tangerina, morangos em diferentes concentrações. A estrutura multicarboxílica que possui é a razão pela qual o ácido cítrico pode ser utilizado para modificação da celulose, já que por meio de ligações químicas entre o o ácido cítrico e a celulose pode-se obter um material com hidrofobicidade aumentada (GARCIA *et al.*, 2014; SIMÕES *et al.*, 2019).

Espino-Perez e colaboradores (2014) propuseram a modificação química da celulose, sem solventes, e com ácidos carboxílicos aromáticos. O método apresentou várias vantagens, como menor toxicidade dos ácidos carboxílicos, baixa temperatura de reação, reação à pressão ambiente e possibilidade de reciclar o excesso de reagente pela técnica de destilação.

Adewuyi e Pereira (2017) extraíram celulose da semente de gergelim, e a celulose foi modificada na superfície com a introdução de um grupo funcional éster através de uma reação simples para aumentar hidrofobicidade com ácido subérico ($C_6H_{12}(COOH)_2$). A maior hidrofobicidade foi indicada pela redução na capacidade de absorção de água e aumento na capacidade de absorção de óleo após a modificação.

Vários autores relataram o emprego do ácido cítrico para esterificação da celulose nos últimos anos, e relataram que houve alteração do seu caráter higroscópico através de uma modificação química direta para aumentar a hidrofobicidade da celulose ou nanocelulose, e como salientado por vários autores, é um agente de esterificação capaz de superar a toxicidade e os custos associados a outros agentes de esterificação inorgânicos (CHEN *et al.*, 2017; DE CUADRO *et al.*, 2015; DIMITRI *et al.*, 2008; GHOSH; GANGOPADHYAY, 2000; HE *et al.*, 2018; LI; DONG; LI, 2015; ROMEO *et al.*, 2020; RAMIREZ *et al.*, 2017).

De acordo com Kostag e colaboradores (2019) e Wang e colaboradores (2018), os ácidos carboxílicos apresentam baixa reatividade e é necessário o uso de agentes ativadores capazes de quebrar as ligações de hidrogênio na estrutura supramolecular da celulose, e alguns deles apresentam alta toxicidade ou resultam em reações colaterais de degradação da celulose. Neste sentido, o uso de processos químicos e físicos combinados pode superar a baixa

reatividade dos ácidos carboxílicos.

Neste estudo, empregou-se o uso de dois processos físicos diferentes para obter a celulose esterificada com ácido cítrico, a extrusão reativa e a ultrassonicação, pois são processos que podem atuar favorecendo a ruptura das ligações inter e intramoleculares de hidrogênio na celulose e, posteriormente, permitir a sua esterificação (ZHANG *et al.*, 2014; UDOETOK; WILSON; HEADLEY, 2018).

A ultrassonicação gera ondas alternadas de baixa pressão-alta pressão no líquido exposto. Durante o ciclo de baixa pressão, as ondas ultrassônicas criam pequenas bolhas de vácuo em que o líquido colapsa durante um ciclo de alta pressão, fenômeno este denominado de cavitação. A cavitação induzida que ocorre durante a ultrassonicação resulta no colapso violento e repentino de grande número de microbolhas, o que gera uma poderosa força de cisalhamento hidromecânico no meio líquido no qual a biomassa lignocelulósica está sendo ultrassonicada (GOGATE; KABADI, 2009). Podem ser observadas alterações na biomassa lignocelulósica quando esta é submetida a este processo, como a ruptura das células vegetais e aumento da porosidade do material (HASSAN; WILLIAMS; JAISWAL, 2018).

O processo de extrusão é um método para transformação de materiais que requer pouco espaço com obtenção de grandes quantidades de produto comparado a outras técnicas, sendo um processo rápido e prático, onde pode se combinar processos físicos e químicos, afetando as propriedades reológicas do material através de um processo de transformação contínuo (MORAES *et al.*, 2017). Consiste basicamente da entrada do polímero em um cilindro aquecido, pela ação de um parafuso rotativo, realizando trocas de calor entre as paredes do cilindro, o parafuso e o material, sob alta temperatura e pressão, os parâmetros dependem das condições operacionais, dentre as quais, a taxa de alimentação, temperatura e rotação do parafuso (SMITH, 1998).

A extrusão reativa tem sido relatada como um processo viável para a modificação química de polímeros. A modificação das fibras pode ser realizada por extrusão, através da combinação de reagentes, calor, pressão, temperatura e cisalhamento. Dessa forma, há um ganho significativo em eficiência, combinando-se os processos de mistura e modificação química em uma etapa única, sem a geração

de efluentes, favorecendo a viabilidade comercial do produto, a um preço competitivo (DEBIAGI; FARIA-TISCHER; MALI, 2020a; 2020b).

Existem poucos estudos na literatura explorando o uso de processos de extrusão reativa ou ultrassonicação para obter celulose modificada. Bhandari *et al.* (2012) obtiveram carboximetilcelulose por extrusão reativa, enfatizando que é um processo com um tempo de reação curto. Zhang *et al.* (2014) relataram a modificação química da celulose por extrusão reativa, observando que a extrusão reativa pode destruir a regularidade das cadeias de celulose e da rede de ligações de hidrogênio de forma eficiente, favorecendo modificações químicas e a introdução de novos grupamento químicos. Por sua vez, Udoetok, Wilson e Headley (2018) obtiveram celulose reticulada com epicloridrina, e Tang e colaboradores (2013) e Kale e colaboradores (2018) obtiveram nanocelulose esterificada, ambos empregando a ultrassonicação; estes autores relataram que quando a ultrassonicação foi usada a extensão da modificação foi melhorada pelo decréscimo da cristalinidade dada celulose, que foi atribuída aos efeitos de cavitação acústica do processo.

A extrusão reativa pode ser considerada como um tipo de processamento ecoamigável que pode ser usado para modificação química de polímeros (CARLBURN; MATUANA, 2006; DEBIAGI; FARIA-TISCHER; MALI, 2020a; 2020b; VAIDYA; GAUGLER; SMITH, 2016; ZHANG *et al.*, 2014), uma vez que nenhum solvente é empregado durante o processo. Adicionalmente, o uso da ultrassonicação também pode ser considerado um método simples e conveniente para a modificação da superfície da celulose (TANG *et al.*, 2013; UDOETOK; WILSON; HEADLEY, 2018), e neste estudo estes dois processos foram empregados na modificação de superfície da celulose com óleos vegetais e ácido cítrico.

REFERÊNCIAS

- ABDUL KHALIL, H.P.; DAVOUDPOUR Y.; ISLAM, M.N.; MUSTAPHA, A.; SUDESH, K.; DUNGANI, R.; JAWAID, M. Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 99, p. 649–665, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.08.069>
- ABRELPE, Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. **Panorama dos resíduos sólidos no Brasil 2018-2019**. Disponível em: <http://abrelpe.org.br/panorama/>. Acessado em 03 de março de 2020.
- ADEWUYI, A.; PEREIRA, F.V. Surface modification of cellulose isolated from Sesamun indicum underutilized seed: A means of enhancing cellulose hydrophobicity. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, v. 2, n. 3 p. 326-332, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jsamd.2017.07.007>
- AGBOR, V.B.; CICEK, N.; SPARLING, R.; BERLIN, A.; LEVIN, B.D. Biomass pretreatment: Fundamentals toward application. **Biotechnology Advances**, n. 29, p. 675–685, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2011.05.005>
- AGRAWAL, C.M.; ONG, J.L.; APPLEFORD, M.R.; MANI, G., Natural biomaterials. In introduction to biomaterials - Basic theory with engineering applications; **Cambridge University Press**: Cambridge, UK, 2014, p. 198–232.
- AGU, O.S.; TABIL, L.G.; DUMONCEAUX, T. Microwave-assisted alkali pretreatment, densification and enzymatic saccharification of canola straw and oat hull. **Bioengineering**, n.4, v.25, p. 1-32, 2017. <https://doi.org/10.3390/bioengineering4020025>
- AJEEL, M.A.; AROUA, M.K.; DAUD, W.M.A.W. Anodic degradation of 2 chlorophenol by carbon black diamond and activated carbon composite electrodes. **Electrochimica Acta**, v.180, p. 22–28, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2015.08.062>
- AMULYA, K., JUKURI, S., VENKATA-MOHAN, S. Sustainable multistage process for enhanced productivity of bioplastics from waste remediation through aerobic dynamic feeding strategy: Process integration for up-scaling. **Bioresource Technology**, v. 188, p. 231–239, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.01.070>
- AMULYA, K., DAHIYA, S., VENKATA-MOHAN, S. Building a bio-based economy through waste remediation: innovation towards sustainable future. In: Prasad, M.N.V. (Ed.), **Bioremediation and Bioeconomy**, Elsevier, 2016. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802830-8.00019-8>
- ANDRADE; M.F.; COLODETTE, J.L.; BATALHA, L.A.R. Seção V: Branqueamento de polpas químicas para papel. Extração alcalina convencional e oxidativa. In: Colodette, J. L.; Gomes, F. J. B. (Eds.). **Branqueamento de polpa celulósica: da produção da polpa marrom ao produto acabado**. Viçosa: UFV, cap. 5, p. 437-460, 2015.

ANWAR, Z.; GULFRAZ, M.; IRSHAD, M. Agro-industrial lignocellulosic biomass a key to unlock the future bio-energy: A brief review. **Journal of Radiation Research and Applied Sciences**, v. 7, p. 163–173, 2014.

<https://doi.org/10.1016/j.jrras.2014.02.003>

BATISTA MENESES, D.; MONTES DE OCA-VÁSQUEZ, G.; VEGA-BAUDRIT, J. R.; ROJAS-ÁLVAREZ, M.; CORRALES-CASTILLO, J.; MURILLO-ARAYA, L. C.

Pretreatment methods of lignocellulosic wastes into value-added products: recent advances and possibilities. **Biomass Conversion and Biorefinery**, p. 1-18, 2020.

<https://doi.org/10.1007/s13399-020-00722-0>

BIERMANN, C. J. Handbook of pulping and paper making. 2. ed. San Diego: **Academic Press**. p.754, 1996.

BNDES e CGEE. BIOETANOL DE CANA-DE-AÇÚCAR: energia para o desenvolvimento sustentável. Organização **BNDES e CGEE**. Rio de Janeiro: BNDS, 2008. 316 p.

BRASILEIRO, L. B.; COLODETTE, J. L.; PILÓ-VELOSO, D. A utilização de perácidos na deslignificação e no branqueamento de polpas celulósicas. **Química Nova**, v. 24, n. 6, 819-829, 2001.

<https://doi.org/10.1590/S0100-40422001000600020>

CANAL BIOENERGIA. As biorrefinarias e o aproveitamento integral do potencial da biomassa. 2016. Disponível: <http://www.canalbioenergia.com.br/as-biorrefinarias-e-o-aproveitamento-integral-do-potencial-da-biomassa/>. Acesso em: 07 de novembro de 2018.

CAMARGO, C. H. M. **Compósitos de Nanocristais e Nanofibrilas de Celulose: Preparação, Caracterização e Potenciais Aplicações em Processos de Restauração de Documentos e Obras de Arte sobre Papel**. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Química - Físico-Química.) – Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, 2016.

CARLBORN, K.; MATUANA, L.M. Functionalization of wood particles through a reactive extrusion process. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 101, p. 3131-3142, 2006. <https://doi.org/10.1002/app.22577>

CÉSAR, A.S., ALMEIDA, F.A., SOUZA, R.P., SILVA, G.C., ATABANI, A.E. The prospects of using *Acrocomia aculeata* (macaúba) a non-edible biodiesel feedstock in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 49, p. 1213-1230, 2015.

<https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.04.125>

CHANDRA, R.P.; ARANTES, V.; SADDLER, J. Steam pretreatment of agricultural residues facilitates hemicellulose recovery while enhancing enzyme accessibility to cellulose, **Bioresource Technology**. v.185, p. 302–307, 2015.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.02.106>

CHEN, H.; LIU, J.; CHANG, X.; CHEN, D.; XUE, Y.; LIU, P.; LIN, H.; HAN, S.A review on the pretreatment of lignocellulose for high-value chemicals. **Fuel Processing Technology**. v. 160, p. 196–206, 2017.
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.12.007>

CHEN, J.; SU, Z.; ZHANG, X.; CHEN, R.; HONG, J.; YANG, L.; YANG, Z. The role of cations in homogeneous succinoylation of mulberry wood cellulose in salt-containing solvents under mild conditions, **Cellulose**, v. 21, p. 4081-4091, 2014.
<https://doi.org/10.1007/s10570-014-0429-6>

CHING, Y.C.; ALI, M.E.; ABDULLAH, L.C.; CHOO, K.W.; KUAN, Y.C.; JULAIHI, S.J.; CHUAH, C.H.; LIOU, N.S. Rheological properties of cellulose nanocrystal-embedded polymer composites: a review, **Cellulose** v. 23, p. 1011–1030, 2016.
<https://doi.org/10.1007/s10570-016-0868-3>

CONAB - Acompanhamento da safra brasileira de grãos - v. 7 - Safra 2019/20, n.6 - Sexto levantamento, março 2020. Disponível em:
<file:///C:/Users/user/Desktop/GraosZmarcoZresumo.pdf>. Acesso em 23 de março de 2020.

COTANA, F; CAVALAGLIO G.; GELOSIA, M.; NICOLINI, A.; COCCIA, V.; PETROZZI, A. Production of bioethanol in a second generation prototype from pine wood chips. **Energy Procedia**, v. 45, p. 42–51, 2014.
<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.01.006>

COURTENAY, J.C.; RAMALHETE, S.M.; SKUZE, W.J.; SONIC, R.; KHIMYAK, Y.Z.; EDLER, K.J.; SCOTT, J.L. Unravelling cationic cellulose nanofibril hydrogel structure: NMR spectroscopy and small angle neutron scattering analyses. **Soft Matter**, v. 14, p. 255–263, 2018. <https://doi.org/10.1039/C7SM02113E>

DAHIYA, S.; NARESH, K.A.; J. SHANTHI SRAVAN, SULOONA, C.; OMPRAKASH, S.; VENKATA M.S. Review food waste biorefinery: Sustainable strategy for circular bioeconomy. **Bioresource Technology**. v. 248, p. 2–12, 2018.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.07.176>

DALL CORTIVO, P.R. **Produção de etanol e xilitol por linhagens recombinantes de *saccharomyces cerevisiae* e novas espécies de *spathaspora* a partir de hidrolisados da casca de aveia e soja**. Tese de mestrado, 1 – 49, 2017.

DANKOVICH, T.A.; HSIEH, Y.L., 2007. Surface modification of cellulose with plant triglycerides for hydrophobicity. **Cellulose**, v. 14, p. 469–480, 2007.
<https://doi.org/10.1007/s10570-007-9132-1>

DA SILVA, C. M. S.; CARNEIRO, A. DE C. O.; VITAL, B. R.; FIGUEIRÓ, C. G.; FIALHO, L. DE F.; DE MAGALHÃES, M. A.; CARVALHO, A. G.; CÂNDIDO, W. L. Biomass torrefaction for energy purposes - Definitions and an overview of challenges and opportunities in Brazil. **Renewable Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 2426–2432, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.08.095>

DEBIAGI, F.; MADEIRA, T.B.; NIXDORF, S.L.; MALI, S. Pretreatment efficiency using autoclave high-pressure steam and ultrasonication in sugar production from liquid hydrolysates and access to the residual solid fractions of wheat bran and oat hulls. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 190, p.166–181, 2020. <https://doi.org/10.1007/s12010-019-03092-0>

DEBIAGI, F., FARIA-TISCHER, P.C.S., MALI, S. A Green approach based on reactive extrusion to produce nanofibrillated cellulose from oat hull. **Waste and Biomass Valorization**, 2020a. <https://doi.org/10.1007/s12649-020-01025-1>

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

DE BHOWMICK, G.; SARMAH, A. K.; SEN, R. Lignocellulosic biorrefinery as a model for sustainable development of biofuels and value added products. **Bioresource Technology**. v. 247, p. 1144–1154, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.163>

DE CUADRO, P.; BELT, T.; KONTTURI, K.S.; REZA, M.; KONTTURI, E.; VUORINEN, T.; HUGHES, M. Cross-linking of cellulose and poly(ethylene glycol) with citric acid. **Reactive and Functional Polymers**, v. 90, p. 21-24, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2015.03.007>

DELBEM, N.L. **Desempenho, rendimento de carcaça e qualidade da carne de frangos suplementados com óleo de soja e antioxidantes**. 2014. 52p. Dissertação (Mestrado) – Universidade estadual paulista – Faculdade de medicina veterinária, Botucatu, 2014.

DEMITRI, C.; DEL SOLE, R.; SCALERA, F.; SANNINO, A.; VASAPOLLO, G.; MAFFEZZOLI, A.; AMBROSIO, L.; NICOLAIS, L. Novel superabsorbent cellulose-based hydrogels crosslinked with citric acid. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 110, 2453–2460, 2008. <https://doi.org/10.1002/app.28660>

DE OLIVEIRA, J.P., BRUNI, G.P.; EL HALAL M.S.L.; BERTOLDI, F.C.; GUERRA-DIAS, A.R.; DA ROSA-ZAVAREZE, E. Cellulose nanocrystals from rice and oat husks and their application in aerogels for food packaging. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 124, p. 175-184, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.11.205>

DONG, X.; DONG, Y.; JIANG, M.; WANG L.; TONG, J.; ZHOU, J. Modification of microcrystalline cellulose by using soybean oil for surface hydrophobization. **Industrial Crops and Products**, v. 46, p. 301– 303, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.02.010>

DONINI, I.A.N.; DE SALVI, D.T.B.; FUKUMOTO, F.K.; WILTON R. LUSTRI, W.R.; BARUD, H.S.; MARCHETTO, R.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S.J.L. **Biossíntese e recentes avanços na produção de celulose bacteriana**. *Eclética Química*, São Paulo, v. 35, n. 4, p. 165 - 178, 2010. <https://doi.org/10.1590/S0100-46702010000400021>

DUAN, L.; YU, W.; LI, Z. Analysis of Structural Changes in Jute Fibers after Peracetic Acid Treatment. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, v. 12, n. 1, 2017.

DUQUE, A.; MANZANARES, P.; BALLESTEROS I.; NEGRO, M.J.; Oliva, J.M.; González, A.; Ballesteros, M. Sugar production from barley straw biomass pretreated by combined alkali and enzymatic extrusion. **Bioresource Technology**, v. 158, p. 262–268, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.02.041>

DUARTE, U.L.; MAULER, R.S. Avaliação das propriedades de compósitos de polipropileno reforçados com casca de aveia. **Química Nova**, v. 35, n. 8, p. 1499-1501, 2012. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000800002>

ESPINO-PEREZ, E.; DOMENEK, S.; BELGACEM, N.; SILLARD, C.; BRAS, J. Green process for chemical functionalization of nanocellulose with carboxylic acids. **Biomacromolecules**, v.15, p. 4551–4560, 2014. <https://doi.org/10.1021/bm5013458>

EYLEY, S.; THIELEMANS, W. Surface modification of cellulose nanocrystals. **Nanoscale**, v. 6, p. 7764-7779, 2014. <https://doi.org/10.1039/C4NR01756K>

FERRAZ A.P. **Correlação entre viscosidade e propriedades mecânicas de polpas kraft em sequências de branqueamento livres de cloro elementar**. Dissertação de Mestrado (Engenharia Mecânica na área de Materiais) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá - SP, 2018.

FINK, H. P. PURTZ, H. J. BOHN, A. KUNZE, J. Investigation of the supramolecular structure of never dried bacterial cellulose. **Macromolecular Symposia**, v.17, p 120- 207, 1997. <https://doi.org/10.1002/masy.19971200121>

FISCHER, W.J.; MAYR, M.; SPIRK, S.; REISHOFER, D.; JAGIELLO, L.A.; SCHMIEDT, R.; COLSON, J.; ZANKEL, A.; BAUER, W. Pulp fines characterization, sheet formation, and comparison to microfibrillated cellulose, **Polymer**, v. 9, p. 366, 2017. <http://dx.doi.org/10.3390/polym9080366>

FOSTER-CARNEIRO, L; BERNI, MD; DORILEO, IL; ROSTAGNO, MA. Biorefinery study of availability of agriculture residues and wastes for integrated biorefineries in Brazil. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 77, p. 78–88, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.resconrec.2013.05.007>

FURLAN, L.G.; DUARTE, U.L.; MAULER, R.S. Avaliação das propriedades de compósitos de polipropileno reforçados com casca de aveia, **Química Nova**, v. 35, n. 8, p.1499-1501, 2012. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422012000800002>

GALDEANO, M.C.; GROSSMANN, M.V.E. Oat hulls treated with alkaline hydrogen peroxide associated with extrusion as fiber source in cookies. **Ciencia e Tecnologia Alimentos**. v. 26, p. 123, 2006.

GANGULY, P.; SENGUPTA, S.; DAS, P.; BHOWAL, A. Valorization of food waste: Extraction of cellulose, lignin and their application in energy use and water treatment. **Fuel**, v. 280, p. 118581, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118581>

GARCIA, P.S.; GROSSMANN M.V.E.; SHIRAI, M.A.; LAZARETTI, M.M.; Fabio Yamashita, F.; Mullera, C.M.O.; Mali, S. Improving action of citric acid as compatibiliser in starch/polyester blown films. **Industrial Crops and Products**. v. 52, p. 305– 312 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.11.001>

GAO, J.; TEPLYAKOV, A.V. Thermal transformations of 2-chlorophenol on a surface of ZnO powder catalyst. **Catalysis Today**, v. 238, p. 111–117, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.12.053>

GE, H.; HUANG, H.L.; XU, M.; CHEN, Q. Cellulose/poly (ethylene imine) composites as eficiente and reusable adsorbents for heavy metal ions. **Cellulose**, v. 23, p. 2527–2537, 2016. <https://doi.org/10.1007/s10570-016-0973-3>

GHOSH, P.; GANGOPADHYAY, R. Photofunctionalization of cellulose and lignocellulose fibres using photoactive organic acids, **European Polymer Journal**, v. 36, n.3, p. 625-634, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(99\)00093-2](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(99)00093-2)

GOGATE, P.R.; KABADI, A.M.A review of applications of cavitation in biochemical engineering/biotechnology. **Biochemical Engineering Journal**, v. 44, n. 1, p. 60-72, 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bej.2008.10.006>

GONÇALVES, F.A. **Avaliação do potencial da fibra e casca de coco maduro, casca de coco verde e cacto pré-tratados visando à produção de etanol**. 245 f. Tese de Doutorado em Biotecnologia Industrial. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.

GORADE, V.G., KOTWAL, A., CHAUDHARY, B.U.; KALE, R.D. Surface modification of microcrystalline cellulose using rice bran oil: a bio-based approach to achieve water repellency. **Journal of Polymer Research**, v. 26, n. 217, 2019. <https://doi.org/10.1007/s10965-019-1889-z>

HABIBI, Y.; DUFRESNE, A. Highly Filled Bionanocomposites from Functionalized Polysaccharide Nanocrystals. **Biomacromolecules**, v. 9, p. 1974–1980, 2008. <https://doi.org/10.1021/bm8001717>

HABIBI, Y.; LUCIA, L.A.; ROJAS, O.J. Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications, **Chemical Reviews**. v. 110, p. 3479–3500, 2010. <https://doi.org/10.1021/cr900339w>

HARRISSON, S.; DRISKO, G. L.; MALMSTRÖM, E.; HULT, A.; WOOLEY, K. L. Hybrid rigid/soft and biologic/synthetic materials: polymers grafted onto cellulose Microcrystals. **Biomacromolecules**, v. 12, p.1214–1223, 2011.

<https://doi.org/10.1021/bm101506j>

HASANI, M.; CRANSTON, E. D.; WESTMAN, G.; GRAY, D. G. Cationic surface functionalization of cellulose nanocrystals. **Soft Matter**, v. 4, p. 2238–2244, 2008.

<https://doi.org/10.1039/B806789A>

HASSAN, E. A.; HASSAN, M. L.; OKSMAN, K. Improving bagasse pulp paper sheet properties with microfibrillated cellulose isolated from xylanase treated bagasse.

Wood and Fiber Science, Madison, v. 43, n. 1, p. 76-82, 2011.

HASSAN, S.S., WILLIAMS, G.A., JAISWAL, A.K. Emerging technologies for the pretreatment of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 262, p. 310–318, 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.04.099>

HE, X.; LUZI, F.; YANG, W.; XIAO, Z.; TORRE, L.; XIE, Y.; PUGLIA, D. Citric acid as green modifier for tuned hydrophobicity of surface modified cellulose and lignin nanoparticles. **ACS Sustainable Chemistry Engineering**, v.6, 9966-9978, 2018.

<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b01202>

HEINZE, T.; LIEBERT, T.; KOSCHELLA, A. Esterification of polysaccharides.

Springer Laboratory, Berlin. 2006. <https://doi.org/10.1007/3-540-32112-8>

HEINZE T, EL SEOUD O.A, KOSCHELLA A. Cellulose derivatives: synthesis, structure, and properties. **Springer Series on Polymer and Composite Materials**.

2018. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-73168-1>

HER, K.; JEON, S.H.; LEE, S.; SHIM, B.S. Esterification of Cellulose Nanofibers with Valeric Acid and Hexanoic acid. **Macromolecular Research**, v. 28, n.12, p. 1055-1063, 2020.

<https://doi.org/10.1007/s13233-020-8146-5>

HOKKANEN, S.; BHATNAGAR, A.; SILLANPAA, M. A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity, **Water Research**.

v. 91, p. 156–173, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.01.008>

IBÁ. Indústria brasileira de árvores. (2019). Capítulo V: Celulose e Papel. In: Indústria Brasileira de Árvores, Relatório 2019.

<https://iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/iba-relatorioanual2019.pdf> Acesso em: 23 de março de 2020.

JAWAID, M.; ABDUL KHALIL, H.P.S.; Cellulosic/synthetic fiber reinforced polymer hybrid composites: A review. **Carbohydrate Polymers**. v. 86, n. 1, p. 1-18, 2011.

<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.04.043>

JOHNSON, D.C.; International Symposium. **Delignification with Oxygen, Ozone and Peroxides**, Raleigh, 1980.

JUNIOR, D.L.; COLODETTE, J.L.; MARTINO, D.C. Seção V: Branqueamento de polpas químicas para papel. Branqueamento com peróxido de hidrogênio. In: Colodette, J. L.; Gomes, F. J. B. (Eds.). **Branqueamento de polpa celulósica: da produção da polpa marrom ao produto acabado**. Viçosa: UFV, cap.7, 2015, p. 479-506.

KALE, R.D.; GORADE, V.G.; MADYE, M.; CHAUDHARY, B. BANGDE, P.S.; DANDEKAR, P.P. Preparation and characterization of biocomposite packaging film from poly(lactic acid) and acylated microcrystalline cellulose using rice bran oil. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 118, p. 1090–1102, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.06.076>

KALIA, S.; BOUFI, S.; CELLI, A.; KANGO, S. Nanofibrillated cellulose: surface modification and potential applications, **Colloid and Polymer Science**. v. 292, p. 5–31, 2014. <https://doi.org/10.1007/s00396-013-3112-9>

KAPARAJU, P.; SERRANO, M.; THOMSEN, A.B.; KONGJAN, P.; ANGELIDAKI, I. Bioethanol, biohydrogen and biogas production from wheat straw in a biorefinery concept. **Bioresource Technology**. v.100, p. 2562–2568, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.11.011>

KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H.P.; BOHN, A. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material, **Angewandte Chemie International Edition**. v. 44, p. 3358–3393, 2005. <https://doi.org/10.1002/anie.200460587>

KLEMM, D.; SCHUMANN, D.; KRAMER, F.; HEBLER, N.; HORNING, M.; SCHMAUDER, H-S.; MARSCH, S. Nanocelluloses as innovative polymers in research and application. **Advances in Polymer Science**, v. 205, p. 49-96, 2006. https://doi.org/10.1007/12_097

KLOSER, E.; GRAY, D.G. surface grafting of cellulose nanocrystals with poly(ethylene oxide) in aqueous media. **Langmuir**, v. 26, p. 13450–13456, 2010. <https://doi.org/10.1021/la101795s>

KOSTAG, M.; GERICKE, M.; HEINZE, T.; EL SEOUD, O.A. Twenty-five years of cellulose chemistry: innovations in the dissolution of the biopolymer and its transformation into esters and ethers. **Cellulose**, v. 26, p.139–184, 2019. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-2198-0>

KOYAMA, M.; HELBERT, W.; IMAI, T.; SUGIYAMA, J.; HENRISSAT, B. Parallel-up structure evidences the molecular directionality during biosynthesis of bacterial cellulose. Proceedings of the National. **Academy of Sciences**, v. 94, p. 9091–9095, 1997. <https://doi.org/10.1073/pnas.94.17.9091>

KROON-BATENBURG, L.M.J.; BOUMA, B.; KROON, J. Stability of Cellulose Structures Studied by MD Simulations. Could Mercerized Cellulose II Be Parallel? **Macromolecules**, 29(17), 5695–5699, 1996. <https://doi.org/10.1021/ma9518058>

KUREK, A.J.; DE CARVALHO, F.I.F.; DE OLIVEIRA, A.C.; MARCHIORO, V.S.; CRUZ, P.J. Fatores genéticos relacionados com a expressão do caráter percentual de cariopse em aveia branca. **Ciência Rural**, v. 32, n. 5, p. 751-756, 2002.

LESTARI, P.; ELFRIDA, N.; SURYANI, A.; SURYADI, Y., Study on the Production of Bacterial Cellulose from *Acetobacter xylinum* using Agro-Waste. **Jordan Journal of Biological Sciences**, v. 7, n. 1, 2014. <https://doi.org/10.12816/0008218>

LEE, K.Y.; QUERO, F.; BLAKER, J.J.; HILL, C.A.; EICHHORN, S.J.; BISMARCK, A. Surface only modification of bacterial cellulose nanofibers with organic acids. **Cellulose**, v. 18, p. 595–605, 2011. <https://doi.org/10.1007/s10570-011-9525-z>

LI, B.; DONG, Y.; LI, L. Preparation and catalytic performance of Fe(III)-citric acid-modified cotton fiber complex as a novel cellulose fiber-supported heterogeneous photo-Fenton catalyst. **Cellulose**, v. 22, p. 1295–1309, 2015. <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0562-x>

LIN, CSK; LUQUE, R. Renewable resources and biorefineries. **Royal Society of Chemistry**, Cambridge, 2014. <https://doi.org/10.1039/9781782620181>

LIU, T.; MCCONKEY, B.; HUFFMAN, T.; SMITH, S.; MACGREGOR, B.; YEMSHANOV, D.; KULSHRESHTHA, S. Potential and impacts of renewable energy production from agricultural biomass in Canada. **Applied Energy**, v. 130, p. 222–229, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.05.044>

LJUNGBERG, N.; BONINI, C.; BORTOLUSSI, F.; BOISSON, C.; HEUX, L. New nanocomposite materials reinforced with cellulose whiskers in atactic polypropylene: effect of surface and dispersion characteristics. **Biomacromolecules**, v. 6, p. 2732–2739, 2005. <https://doi.org/10.1021/bm050222v>

LU, G.; LI, S.; GUO, Z.; FARHA, O.K.; HAUSER, B.G. QI, X.; WANG, Y.; WANG, X.; HAN, S.; LIU, X.; DUCHENE, J.S.; ZHANG, H.; ZHANG, Q.; CHEN, X.; MA, J.; LOO, S.C.J.; WEI, W.D.; YANG, Y.; HUPP, J.T.; HUO, F. Imparting functionality to a metal–organic framework material by controlled nanoparticle encapsulation. **Nature Chemistry**, v. 4 p. 310–316, 2012. <https://doi.org/10.1038/nchem.1272>

MA, T.; HU, X.; LU, S.; LIAO, X.; SONG, Y.; HU, X. Nanocellulose: a promising green treasure from food wastes to available food materials. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, 2020. <https://doi.org/10.1080/10408398.2020.1832440>

MANGALAM, A. P.; SIMONSEN, J.; BENIGHT, A. S. Cellulose/DNA Hybrid Nanomaterials. **Biomacromolecules**, v. 10, p. 497–504, 2009. <https://doi.org/10.1021/bm800925x>

MANTOVAN, J.; GIRALDO G.A.G.; MARIM, B.M.; KISHIMA J.O.G.; MALI, S. Valorization of orange bagasse through one-step physical and chemical combined processes to obtain a cellulose-rich material. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, 2020. <https://doi.org/10.1002/jsfa.10859>

MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – **Anuário Estatístico da Agro energia:**

<http://www.agricultura.gov.br/assuntos/sustentabilidade/agroenergia/pasta-anuarioestatistico-da-agroenergia/anuario-estatistico-da-agroenergia-2014.pdf>. Acesso em 30 de novembro de 2018.

MARCHETTI, L.; ANDRE´S, S.C. Use of nanocellulose in meat products. **Current Opinion in Food Science**, v.38, p. 96–101, 2021.

<https://doi.org/10.1016/j.cofs.2020.11.003>

MARIN, B.M.; MONTAVAN, J.; GIRALDO G.A.G.; MALI, S. Biomass Conversion and Biorefinery. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, 2020.

<https://doi.org/10.1002/jsfa.10859>

MELLO, L.R.P.F.; SUZANA, M. A combination of chemical and physical pretreatments in the saccharification of malt bagasse: the effects of ultrasonication in diluted acid médium. **Biomass Conversion and Biorefinery**, 2020.

<https://doi.org/10.1007/s13399-020-01106-0>

MENON, V.; RAO, M. Trends in bioconversion of lignocellulose: biofuels, platform chemicals & biorefinery concept. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 38, n. 4, p. 522-550, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2012.02.002>

MESQUITA, J. P. **Nanocristais de celulose para preparação de bionanocompósitos com quitosana e carbonos nanoestruturados para aplicações tecnológicas e ambientais**. 2012. 165f. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

MIHALY-COZMUTA, A.; PETER, A.; CRACIUN, G.; FALUP, A.; MIHALY-COZMUTA, L.; NICULA, C.; VULPOI, A.; BAIA, M. Preparation and characterization of active cellulose-based papers modified with TiO₂, Ag and zeolite nanocomposites for bread packaging application, **Cellulose**, v. 24, p. 3911–3928, 2017.

<https://doi.org/10.1007/s10570-017-1383-x>

MOKHENA, T.C.; JOHN, M.J. Esterified cellulose nanofibres from saw dust using vegetable oil. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 148, p. 1109–1117, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.01.278>

MONDAL, S. Preparation, properties and applications of nanocellulosic materials. Review. **Carbohydrate Polymers**. v.163, p. 301–316, 2017.

MORAES, A.R.F.; POLA, C.C.; BILCK, A.P.; YAMASHITA, F.; TRONTO, J.; MEDEIROS, E.A.A.; SOARES, N.F.F. Starch, cellulose acetate and polyester biodegradable sheets: Effect of composition and processing conditions. **Materials Science and Engineering: C**, v. 78, p. 932-941, 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.04.093>

MOSIER, N.S.; WYMAN, C.; DALE, B.; ELANDER, R.; LEE, Y.Y; HOLTZAPPLE, M.; LADISCH, M.R. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**. v. 96, p. 673-686, 2005.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.06.025>

MYHRSTAD, M.C.W.; NARVERUD, I.; TELLE-HANSEN, V.H.; KARHU, T.; LUND, D.B.; HERZIG, K.H. Effect of the fat composition of a single high-fat meal on inflammatory markers in healthy Young women. **British Journal Nutrition**, v.106, n.12, p. 1826-35, 2011. <https://doi.org/10.1017/S0007114511002510>

NASCIMENTO, P.H.A.; MARIM, R.G.; CARVALHO, G.M.; MALI, S. Nanocellulose Produced from Rice Hulls and its Effect on the Properties of Biodegradable Starch Films. **Materials Research**, v. 19, p. 167-174, 2016. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2015-0423>

NGWABEBHOH, F.A.; UFUK-YILDIZ A.E. A design optimization study on synthesized nanocrystalline cellulose, evaluation and surface modification as a potential biomaterial for prospective biomedical applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 114, p. 536–546, 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.03.155>

NOMANBHAY, S.M.; HUSSAIN, R.; PALANISAMY, K. Microwave-assisted alkaline pretreatment and microwave assisted enzymatic saccharification of oil palm empty fruit bunch fiber for enhance fermentable sugar yield. **Journal of Sustainable Bioenergy Systems**, n. 3, p.7–17, 2013. <https://doi.org/10.4236/jsbs.2013.31002>

OBIORA S.A.; LOPE G.T.; TIM D. Microwave-Assisted Alkali Pre-Treatment, Densification and Enzymatic Saccharification of Canola Straw and Oat Hull. **Bioengineering**, v. 4, p. 25, 2017. <https://doi.org/10.3390/bioengineering4020025>

OECD-FAO. Agricultural Outlook, 2019 – 2028. Disponível em <https://doi.org/10.1787/22184376>. Acesso em 03 de março de 2020

OGEDA, T.L.; PETRI, D.F.S. Hidrólise enzimática de biomassa. **Química Nova**, v. 33, n. 7, p. 1549-1558, 2010. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000700023>

OLIVEIRA, F.C.C.; SUAREZ, P.A.Z.; SANTOS, W.LP. Biodiesel: Possibilidades e Desafios. **Química e Sociedade**, n, 28, Curitiba, PR, 2008.

ÖZDENKÇI, K.; DE BLASIO, C.; MUDDASSAR, H.R.; MELIN, K.; OINAS, P.; KOSKINEN, J.; SARWAR, G.; JÄRVINEN, M. **Energy Conversion and Managemen**. v. 149, p. 974–987, 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.04.034>

PACHÓN, E.R.; MANDADE, P.; GNANSOUNOU, E. Conversion of vine shoots into bioethanol and chemicals: Prospective LCA of biorefinery concept. **Bioresource Technology**, v. 303, p. 122-946, 2020.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.122946>

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

PÉREZ, J.; MUÑOZ-DORADO, J.; DE-LA-RUBIA, T.; MARTÍNEZ, J. Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicellulose and lignin: an overview. **International Microbiology**, v. 5, p. 53–63, 2002. <https://doi.org/10.1007/s10123-002-0062-3>

PERLATTI, B.; FORIM, MR.; ZUIN, VG. Green chemistry, sustainable agriculture and processing systems: a Brazilian overview. **Chemical and Biological Technologies in Agriculture**. v. 1, p. 5–9, 2014. <https://doi.org/10.1186/s40538-014-0005-1>

QUINTERO, J.A.; RINCON, L.E.; CARDONA, C.A. Production of bioethanol from agro industrial residues as feedstocks. In **Biofuels: Alternative Feedstocks and Conversion Processes**; Pandey, A., Larroche, C., Ricke, S.C., Dussap, C.G., Gnansounou, E., Eds.; Academic Press: Oxford, UK. 2011. p. 251–285.

RAMIREZ, J.A.A.; FORTUNATI, E.; KENNY, J.M.; TORRE, L.; FORESTI, M.L. Simple citric acid-catalyzed surface esterification of cellulose nanocrystals, **Carbohydrate Polymers**, v.157, p. 1358-1364, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.11.008>.

RAGAUSKAS, A.J.; BECKHAM, G.T.; BIDDY, M.J.; CHANDRA, R.; CHEN, F.; DAVIS, M.F.; DAVISON, B.H.; DIXON, R.A.; GILNA, P.; KELLER, M.; LANGAN, P.; NASKAR, A.K.; SADDLER, J.N.; TSCHAPLINSKI, T.J.; TUSKAN, G.A.; WYMAN, C.E. Lignin valorization: improving lignin processing in the biorefinery, **Science**, v. 344, 1246843, 2014. <https://doi.org/10.1126/science.1246843>

ROMEO, I.; OLIVITO, F.; TURSI, A.; ALGIERI, V.; BENEDUCI, A.; CHIDICHIMO, G. MAIUOLO, L.; SICILIA, E.; DE NINO, A. Totally green cellulose conversion into bio-oil and cellulose citrate using molten citric acid in an open system: synthesis, characterization and computational investigation of reaction mechanisms. **Journal the Royal Society of Chemistry**, v. 10, p. 34738–34751, 2020. <https://doi.org/10.1039/d0ra06542k>

SADH, P.K.; DUHAN, S.; DUHAN, J.S. Agro-industrial wastes and their utilization using solid state fermentation: a review. **Bioresources and Bioprocessing**, v. 5, n. 1, p 2-15, 2018. <https://doi.org/10.1186/s40643-017-0187-z>

SCHÄDEL, C.; BLÖCHL, A.; RICHTER, A.; HOCH, G. Quantification and monosaccharide composition of hemicelluloses from different plant functional types. **Plant Physiology and Biochemistry**, v. 48, p. 1–8, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2009.09.008>

SHANG, W.; HUANG, J.; LUO, H.; CHANG, P. R.; FENG, J.; XIE, G. Hydrophobic modification of cellulose nanocrystal via covalently grafting of castor oil. **Cellulose**, v. 20, p.179-190, 2013. <http://dx.doi.org/10.1007/s10570-013-0084-4>

SHARMA, D.; SAINI, A. Lignocellulosic Waste Valorization and Biorefineries Concept. In **Lignocellulosic Ethanol Production from a Biorefinery Perspective**, (p 195-215). Springer, Singapore, 2020.

SHEN, X.P.; SHAMSHINA, J.L.; BERTON, P.; GURAU, G.; ROGERS, RD. Hydrogels based on cellulose and chitin: fabrication, properties, and applications. **Green Chemistry**, v.18, p. 53-75, 2016. <https://doi.org/10.1039/C5GC02396C>

SIMÕES, B.M.; CAGNIN, C.; YAMASHITA F.; OLIVATO J.B.; GARCIA P.S.; DE OLIVEIRA S.M, EIRAS GROSSMANN M.V. Citric acid as crosslinking agent in starch/xanthan gum hydrogels produced by extrusion and thermopressing. **LWT-Food Science and Technology**, v.125, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.108950>

SMITH, W.F. Princípios de ciência e engenharia dos materiais. 3a ed. Portugal. **McGraw-Hill**, 1998.

SOUZA, E.; GOTTSCHALK, L.; FREITAS-SILVA, O. Overview of Nanocellulose in Food Packaging. **Recent Patents on Food, Nutrition & Agriculture**, v. 11, p. 154-167, 2020. <https://doi.org/10.2174/2212798410666190715153715>

SVENSSON, A.; NICKLASSON, E.; HARRAH, T.; PANILAITIS, B.; KAPLAN, D.L.; BRITTBERG, M.; GATENHOLM, P. Bacterial cellulose as a potential scaffold for tissue engineering of cartilage, **Biomaterials**, v. 26, p. 419–431, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2004.02.049>

TAMANINI, C.; CANETTIERI, E.V.; FELIPE, M.G.A.; HAULY, M.C.O.; BERNARDI, F.P. Avaliação química da casca de aveia para aproveitamento em processos biotecnológicos. In: **Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia em Resíduos e Desenvolvimento Sustentável**. 2004, Florianópolis – Santa Catarina, p. 2048-2057.

TANDJAOUI, N.; ABOUSEOUD, M.; COUVERT, A.; AMRANE, A.; TASSIST, A. A new combined green method for 2-Chlorophenol removal using cross-linked *Brassica rapa* peroxidase in silicone oil. **Chemosphere**, v.148, p.55-60, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.01.021>

TANG, J.; SISLER, J.; GRISHKEWICH, N.; TAM, K.C., Functionalization of cellulose nanocrystals for advanced applications. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.494, p. 397–409, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.01.077>

TANG, L.; HUANG, B.; LU, Q.; WANG, S.; OU, W.; LIN, W.; CHEN, X. Ultrasonication-assisted manufacture of cellulose nanocrystals esterified with acetic acid, **Bioresource Technology**, v. 127, p. 100-105, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.09.133>

TANG, Y; WANG, X.; HUANG, B.; WANG, Z.; ZHANG, N. Effect of cationic surface modification on the rheological behavior and microstructure of nanocrystalline cellulose. **Polymers**, v. 10, p. 278, 2018. <https://doi.org/10.3390/polym10030278>

TEACĂ, C.A.; TANASĂ, F. Wood surface modification—classic and modern approaches in wood chemical treatment by esterification reactions. **Coatings**, v.10, 629 (1-32), 2020.

TUCK, C.O; PEREZ, E; HORVATH, I.T; SHELDON, R.A; POLIAKOFF, M. Valorization of biomass: deriving more value from waste. **Science**, v. 337, p. 695–699, 2012. <https://doi.org/10.1126/science.1218930>

UDOETOK, I.A.; WILSON, L.D.; HEADLEY, J.V. Ultra-sonication assisted cross-linking of cellulose polymers, **Ultrasonics Sonochemistry**, v.42, p. 567-576, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.12.017>

UMMARTYOTIN, S.; MANUSPIYA, H. A critical review on cellulose: From fundamental to an approach on sensor technology. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 41, p. 402–412, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.08.050>

VAIDYA, A.A.; GAUGLER, M.; SMITH, D.A. Green route to modification of wood waste, cellulose and hemicellulose using reactive extrusion, **Carbohydrate Polymers**, v. 136, p.1238-1250, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.10.033>

VAZ Jr., S. Potencialidades da biomassa para química verde. In: Vaz Júnior, S. (Ed.) **Biomassa para Química Verde**. Embrapa Informação Tecnológica, Brasília/DF, p. 169 – 181, 2013.

VENTORIM, G. CARASCHI, J. C.; COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L. I. A influência dos ácidos hexenurônicos no rendimento e na branqueabilidade da polpa kraft. **Química Nova**, v. 32, n. 2, p. 373-377, 2009.

VENKATA-MOHAN, S.; CHIRANJEEVI, P.; DAHIYA, S.; NARESH KUMAR, A. Waste derived bioeconomy in India: a perspective. **New Biotechnology**, v. 40, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.nbt.2017.06.006>

VENKATA-MOHAN, S.; NIKHIL, G.N.; CHIRANJEEVI, P.; NAGENDRANATHA REDDY, C.; ROHIT, M.V.; NARESH KUMAR, A.; OMPRAKASH SARKAR. Review Waste biorefinery models towards sustainable circular bioeconomy: Critical review and future perspectives. **Bioresource Technology**, v. 215, p. 2–12, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.03.130>

WANG, Y.; XIAOJIE, W.; XIE, Y.; ZHANG, K. Functional nanomaterials through esterification of cellulose: a review of chemistry and application. **Cellulose**, v. 25, p. 3703–3731, 2018. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1830-3>

WEBSTER, F.H. Oats. In: HENRY, R.J.; KETTLEWELL, P.S. **Cereal Grain Quality Chapman and Hall**, 1996, p.179-203. <https://doi.org/10.1007/978-94-009-1513-8>

WILLBERG-KEYRILÄINEN, P.; ROPPONEN, J. Evaluation of esterification routes for long chain cellulose esters. *Heliyon*, v. 5, n. 11, p. 2405-8440, e02898, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02898>

YU, H.Y.; CHEN, R.; CHEN, G.Y.; LIU, L.; YANG, X.G.; YAO, J.M. Silylation of cellulose nanocrystals and their reinforcement of commercial silicone rubber. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 17, p. 1–13, 2015. <https://doi.org/10.1007/s11051-015-3165-4>

ZHANG, K.; PEI, Z.; WANG, D. Organic solvent pretreatment of lignocellulosic biomass for biofuels and biochemicals: A review. **Bioresource Technology**, v. 199, p. 21 – 33, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.08.102>

ZHANG, Y.; LI, H.; LI, X.; GIBRIL, M.E.; YU, M. Chemical modification of cellulose by in situ reactive extrusion in ionic liquid. **Carbohydrate Polymers**, v. 99, p. 126-131, 2014. ISSN 0144-8617. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.07.084>.

ZHAO, Y.; WANG, Y.; ZHU, J.Y.; RAGAUSKAS, A.; DENG, Y. Enhanced enzymatic hydrolysis of spruce by alkaline pretreatment at low temperature. **Biotechnology and Bioengineering**, n. 99, p. 1320–1328, 2007. <https://doi.org/10.1002/bit.21712>

ZHU, S.; WU, Y.; YU, Z.; ZHANG, X.; WANG, C.; YU, F.; JIN, S. Production of ethanol from microwave-assisted alkali pretreated wheat straw. **Process Biochemistry**, n. 41, p. 869–873, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2005.10.024>

ZUIN, V.G; RAMIN, L.Z. REVIEW: Green and sustainable separation of natural products from agro-industrial waste: challenges, potentialities, and perspectives on emerging approaches. **Topics in Current Chemistry**, v. 76, n. 3, p. 2-54, 2018. <https://doi.org/10.1007/s41061-017-0182-z>

ARTIGO I

Increasing the hydrophobicity of cellulose from oat hulls by ultrasound-assisted surface modification with vegetable oils

Abstract

Cellulose extracted from oat hulls by bleaching with peracetic acid was modified employing a simple ultrasound method that resulted in an esterification reaction with different vegetable oils (soybean, sunflower and coconut) to produce modified cellulose (MC) with increased hydrophobicity. MC samples were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), wettability, oil and water absorption capacities, and water adsorption isotherms and kinetics. FTIR analysis indicated that the reaction with all oils occurred, which was observed by a new pronounced band associated with ester carbonyl groups (1747 cm^{-1}). Crystalline structure and surface morphology of cellulose were not affected by modifications. MC samples modified with all oils sources showed a decrease in water absorption capacity of almost 6 - 9 times and consistently showed an increase in oil absorption capacity of 3 times, and higher affinity for low polar solvents such as dichloromethane. Modified samples when stored at different relative humidity conditions adsorbed lower water amounts with lower adsorption rates.

Keywords: *Lignocellulosic residue; Cellulose; Surface Modification; Hydrophobicity; Vegetable Oils*

1. INTRODUCTION

Natural cellulose materials in the form of wood, hemp and cotton have been used as engineering materials for thousands of years; however, environmental issues in the last few years have driven research on the use and transformation of lignocellulosic materials from other sources to obtain cellulose (WANG *et al.*, 2018). Cellulose can be obtained from several agroindustrial residues, which are composed

mainly by cellulose, hemicellulose and lignin, and in general have lower amounts of lignin than wood. Thus, the interest in using agroindustrial residues for cellulose extraction has grown substantially in the last few years, these materials have a low production cost, high availability, low density, and good thermal and mechanical resistances (DEBIAGI *et al.*, 2020a; SENTHIL-MUTHU-KUMAR *et al.*, 2019; MOSIER *et al.*, 2005).

Oat hull is a by-product from oat grain milling (PASCHOAL *et al.*, 2015; DEBIAGI *et al.*, 2020b) and represents 25 to 30% of oat grain weight, with approximately 90% insoluble fibers, cellulose content of approximately 28 - 35%, hemicellulose of 18 - 28% and lignin of 18 - 22% (DEBIAGI *et al.*, 2019; GULVADY *et al.*, 2014; PASCHOAL *et al.*, 2015).

The use of agroindustrial residues to obtain new products is inserted into the concept of biorefineries, which can be described as the evolution of technologies, consisting of integrated systems of sustainable, environmental and resource friendly processes (ABDUL-KHALIL *et al.* 2014; DEBIAGI *et al.* 2020a; MISHRA *et al.*, 2020). The biorefinery concept meets the vision of a sustainable economy using biological resources, maximizing benefits and profits through strategies to add value to the plant biomass chain (DE BHOWMICK *et al.*, 2018; ZUIN; RAMIN, 2018).

Regardless of the origin of cellulose, its chemical structure is the same, anhydroglucose units connected by glycosidic bonds β (1-4) between the equatorial hydroxyl group of C4 and the C1 carbon atom (AGRAWAL *et al.*, 2014; KLEMM *et al.*, 2005; NGWABEBHOH *et al.*, 2018), being a linear-chain polymer with a large number of hydroxy groups. Each anhydroglucose unit presents three hydroxyl groups, one primary and two secondary moieties. Cellulose chain length is expressed as the number of anhydroglucose units (degree of polymerization, DP), which varies with the origin and treatment of the raw material (KLEMM *et al.*, 2005; SINGH *et al.*, 2015).

The presence of hydroxyl groups gives cellulose a hydrophilic character, with a high capacity to rearrange water molecules in its surroundings. This hydrophilic characteristic restricts its use for some applications and also reduces the structural stability of the biopolymer. Surface hydroxyl groups of cellulose allow its modification through esterification, which promotes the replacement of hydroxyl groups by nonpolar molecules, resulting in materials with more hydrophobic surfaces

that can be targeted for several applications, such as in the treatment of lipid residues and oil spills (COURTENAY *et al.*, 2018; LEE *et al.*, 2011; LU *et al.*, 2012; TANG *et al.*, 2017).

A large proportion of chemicals from non-renewable sources that are harmful to the environment are used for chemical modification of biomaterials. As a result, it has been sought in recent years to replace these chemical reagents used by less aggressive reactive organic agents and preferably from renewable sources (AGU *et al.*, 2017; FAN *et al.*, 2018).

Vegetable oils are constituted mainly by triglycerides containing three acyl chains of varying lengths and degrees of saturation attached to a glycerol backbone. According to Dankovich and Hsieh (2007), cellulose can react with triglycerides by a transesterification reaction between hydroxyls groups from cellulose and hydrophobic long acyl chains from triglycerides, forming a covalent bonded network by crosslinking reactions, which results in hydrophobic cellulose. The use of vegetable oils is little explored in the literature, with few studies reporting the obtainment of hydrophobic cellulose by reaction with vegetable oils (DANKOVICH; HSIEH, 2007; DONG *et al.*, 2013; KALE *et al.*, 2018), which can also be attributed to the low reactivity of cellulose hydroxyl groups with fatty acids.

Ultrasound has been considered a promising and environmentally friendly alternative for cellulose extraction and modification, consisting of the process of transmitting energy in the form of sound waves (mechanical) into the system (DEBIAGI *et al.*, 2019; WANG *et al.*, 2018), and it can be employed to overcome the low reactivity of cellulose hydroxyl groups with fatty acids from triglycerides, increasing the reactivity and accessibility of cellulose.

Thus, the objective of this work was to extract cellulose from oat hulls and modify it with vegetable oils from different sources (soybean, sunflower and coconut) to produce modified cellulose (MC) with increased hydrophobicity, employing a simple process based on ultrasound. MC samples were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), wettability, oil and water absorption capacities and water adsorption isotherms and kinetics.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1 Materials

The oat hull was acquired from a local oat processing industry (SL Alimentos -Mauá da Serra-PR, Brazil). Soybean (Cocamar, Maringá – PR, Brazil), sunflower (Cocamar, Maringá – PR, Brazil) and coconut (Natural Life, São José dos Campos – SP, Brazil) were used without further purification. Glacial acetic acid PA (99 %, Synth, Brazil), and hydrogen peroxide PA (H₂O₂ 35 %, Synth, Brazil) were employed in the experiments.

2.2. Cellulose Extraction from Oat Hull

Approximately 50 g of oat hulls were dispersed in 500 ml of peracetic acid solution (50% acetic acid, 38% hydrogen peroxide and 12% distilled water) at 60 °C with stirring for 24 h, the volume of the solution was sufficient for the sample to be totally immersed. After this treatment, the sample was washed with distilled water until pH 5.5 – 6.5 was achieved and then it was dried at 35 °C until constant weight.

2.3 Cellulose Modification with Vegetable Oils

Cellulose modification was performed based on protocol described by Dong *et al.* (2013), with some modifications. Three different vegetable oils, soybean, sunflower or coconut oils were employed. To obtain a homogeneous mixture of cellulose and oil, 1.0 g of each oil was dispersed in 38 g of ethanol with continuous stirring and 2.5 g of cellulose was added to the solution. Each mixture was submitted to ultrasound treatment (Fisher Scientific Sonicator model 505, Pittsburgh-PA, USA), coupled with a probe with a tip diameter of 1.27 cm (Fisher Scientific model FB 4219, Pittsburgh-PA, USA), employing the following operational conditions: 40% amplitude for 1 or 2 min (MCA401min and MCA402min samples) and 80% amplitude for 1 or 2 min (MCA801min and MCA802min samples). The samples were taken to the oven (Tecnal, São Paulo, Brazil) at 110 ° C for 2 h and finally, the material was washed by centrifugation (Hettich centrifuge, universal model

320R, Germany) for 30 min at 9000 rpm with ethanol three times and dried at room temperature.

2.4. Characterization of Cellulose Extracted from Oat Hull and Modified Cellulose (MC)

2.4.1 Cellulose, Hemicellulose and Lignin Contents

Cellulose and hemicellulose contents were determined by Van Soest method (1965). Lignin contents were determined by TAPPIT222 om-88 method (TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY, 1999).

2.4.2 Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

The samples were incorporated into potassium bromide and subjected to high pressure for the production of tablets. Infrared spectra were recorded on a FTIR Prestige- spectrometer (Shimadzu, Japan) in the range of 4000–400 cm^{-1} with a spectral resolution of 4 cm^{-1} .

2.4.3 X-ray Diffraction (XRD)

The samples were analyzed by using a PANalytical X'Pert PRO MPD diffractometer (Netherlands) with radiation $K\alpha$ of copper ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), operational conditions of 40 kV and 30 mA, scan range $2\theta = 2$ a $2\theta = 60$ °C, step -0.1° and speed $1^\circ/\text{min}$, equipped with a secondary graphite beam monochromator. The crystallinity index (CI) was calculated by the method of Segal et al. (1959) as follows: $CI = ((I_{002} - I_{am}) \times 100) / I_{002}$, where, CI refers to the crystallinity index of cellulose, I_{002} the maximum peak intensity corresponding to the plane (002) ($2\theta = 20\text{-}22^\circ$) and I_{am} the intensity of the amorphous part, which can be considered as the minimum intensity between the diffraction peaks of the planes (002) ($2\theta = 16\text{-}18^\circ$).

2.4.4 Scanning electron microscopy (SEM)

The scanning electron microscope was performed at a FEI Quanta 200 microscope (Oregon – EUA). The samples were incubated in an air circulation oven (Marconi MA 035) at 60 °C for 3 h and then kept in desiccators containing anhydrous calcium chloride for a week. After, the samples were covered by a thin layer of gold (40-50 nm) with an acceleration voltage of 20 kV.

2.4.5 Wettability

Samples (cellulose and MC) were mixed with two immiscible solvents, water (density = 1.000 g cm⁻³) and dichloromethane (d: 1.335 g cm⁻³), with different polarities and densities to observe affinity between samples and solvents, according to the protocol described by Namazi and Dadkha (2010).

2.4.6 Oil Absorption Capacity (OAC)

The oil absorption capacity of the samples was determined according to the methodology described by Lu *et al.* (2013), with modifications. About 0.05 g of each sample (M_0) were placed in a previously weighed centrifuge tube and 2,5 mL of soy oil (M_1) was added to the samples, which were vortexed for 10 min at 600 rpm (Brand Phoenix Lufesco, model AP56, Brazil), and then centrifuged (Hettich centrifuge, universal model 320R, Germany) for 30 min at 9000 rpm. Free oil layer (M_2) was removed while the oil absorbed by the samples was estimated as the difference between M_1 and M_2 . OAC was calculated as follows: $OAC (g/g) = ((M_1 - M_2) / M_0)$.

2.4.7 Water Absorption Capacity (WAC)

A known weight of 0.05 g of each sample (M_0) were placed in a previously weighed centrifuge tube and 1,5 mL distilled water (M_1) was added to the samples, they were in a water bath (Marconi MA 127) for 30 min, and then centrifuged (Hettich centrifuge, universal model 320R, Germany) for 30 min at 9000

rpm. Free water layer (M_2) was removed while the water absorbed by the samples was estimated as the difference between M_1 e M_2 . WAC was calculated as follows:

$$WAC (g/g) = ((M_1 - M_2) / M_0).$$

2.4.8 Moisture adsorption isotherms

Samples (0.25 g) were pre-dried for 24 h in a ventilated oven at 50 °C (035 Marconi MA, Brazil), and then the samples were placed at 25 °C in desiccators containing different saturated solutions of salts providing specific relative humidity (RH): lithium chloride ($\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$) 11% RH; magnesium chloride (MgCl_2) 38% RH; potassium carbonate (K_2CO_3) 46% RH; sodium bromide (NaBr) 60% RH; sodium chloride (NaCl) 75% RH and barium chloride (BaCl_2) 90% RH (ROCKLAND 1960). The equilibrium moisture content of each sample was calculated as the increase in dry mass of the sample for each RH after 7 days, and it was determined by oven drying at 105 °C.

Equilibrium moisture content of each sample was plotted as a function of water activity (a_w) (RH / 100), and the experimental data were fitted according to the Guggenheim-Anderson-de-Boer (GAB) model (BIZOT, 1984), determined by non-linear regression using the Statistica software 7.0 (Statsoft, Oklahoma, EUA). The isotherm model of GAB 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 moisture content of the equilibrium in a given water activity (a_w), m_0 is the monolayer value (g water / g solids) C e K are the GAB constants GAB. All tests were performed in triplicate.

2.4.9 Moisture adsorption kinetics

Samples (0.20 g) were pre-dried for 24 h in a ventilated oven at 50 °C (035 Marconi MA, Brazil), and then they were placed in desiccators containing different saturated solutions of salts (lithium chloride ($\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$) 20% RH; sodium bromide (NaBr) 60% RH and barium chloride (BaCl_2) 90% RH). Each sample was weighted at regular intervals, every 2 h on the first day and subsequently at 24, 29, 34, 48, 53, 58 and 72 h. The moisture adsorption data were adjusted according to a

mathematical model and estimation methods suggested by Peleg (1988): $M_{(t)} = M_0 + (t / (k_1 + k_2t))$, where $M_{(t)}$ is the moisture after time, M_0 is the initial moisture time, k_1 the rate constant Peleg (h / (g water / g solids)) and k_2 is the constant of ability to Peleg (g water / g solids). All tests were performed in triplicate.

2.5 Statistical Analysis

The Statistica software version 7.0 (Statsoft, USA) was employed to perform the Tukey's test for comparing means ($p \leq 0.05$).

3. RESULTS AND DISCUSSION

Initially, oat hull bleaching was performed with peracetic acid to obtain pure cellulose. Raw oat hull presented 26% cellulose, 30% hemicellulose and 22% lignin, these results are in agreement with Paschoal *et al.* (2015) e Cardoso *et al.* (2018).

After bleaching with peracetic acid, the obtained sample presented 81% cellulose, 7% of hemicellulose and 3% lignin, and this sample was employed in this study to obtain modified cellulose (MC) and it was labeled as cellulose. The process yield was 33%, for each 100 g of raw oat hull it was obtained 33 g of cellulose.

3.1 Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

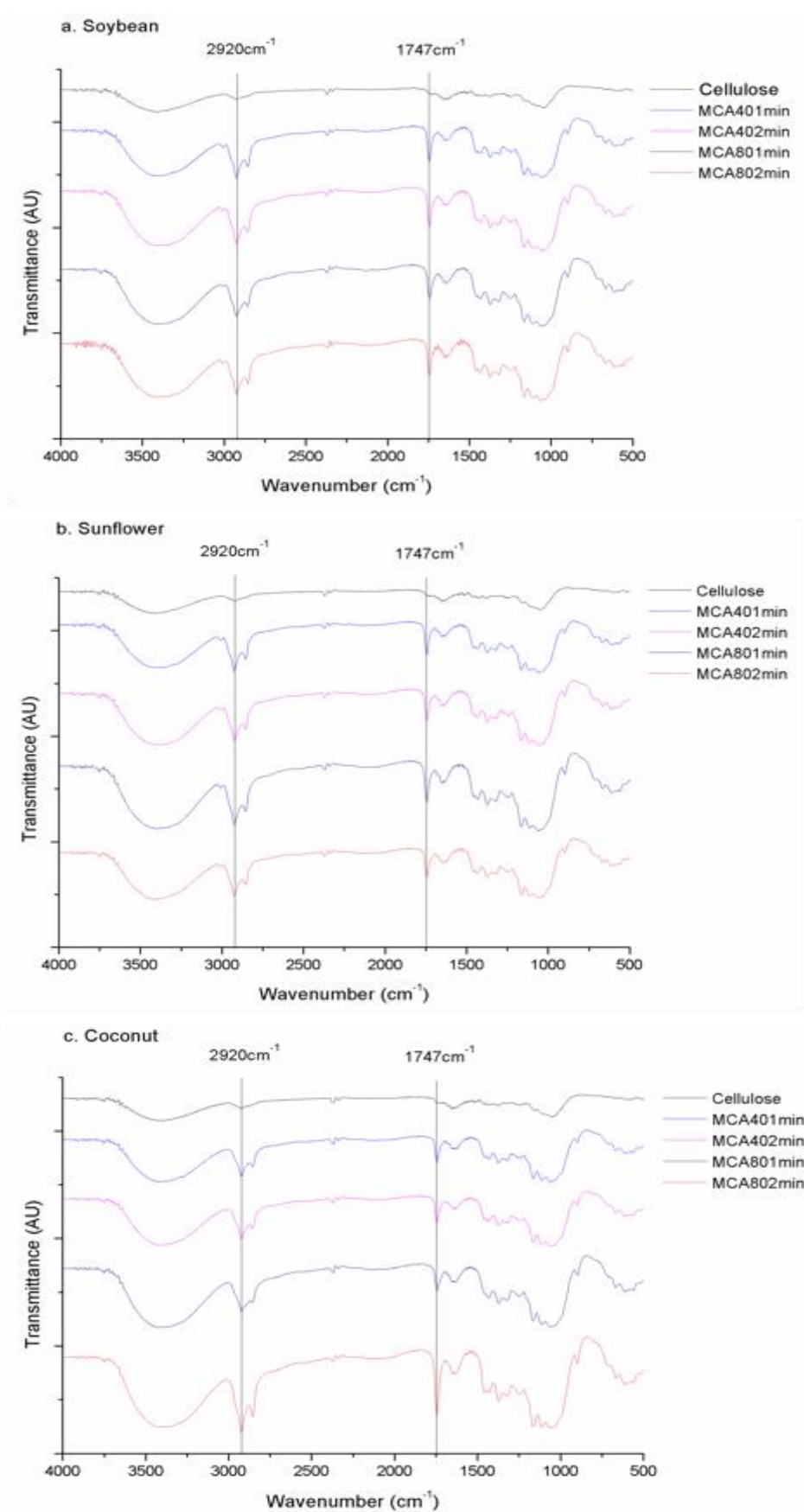
FTIR spectra of all samples are presented in Fig. 1, and they were used to identify functional groups of cellulose and MC and some differences observed in the FTIR spectra can be used to assess the success of the reaction of esterification. It can be observed that a new band appeared with higher intensity at 1747 cm^{-1} in the spectra of all MC samples, for MCA401min, MCA402min, MCA801min and MCA802min, modified with all oil sources, this band did not appear in cellulose before modification. The band at 1747 cm^{-1} can be attributed to the C=O stretching of carbonyl in the ester bonds and, therefore, it was the evidence that

esterification occurred. These results are consistent with those presented by Dankovich and Hsieh (2007), Dong *et al.* (2013), Shang *et al.* (2013) and Adewuyi and Pereira (2017). They reported similar data, the appearance of new bands in their modified material at 1746 cm^{-1} , 1745 cm^{-1} , 1700 cm^{-1} and 1745 cm^{-1} respectively, confirming in all cases the cellulose esterification.

MC obtained in all conditions also showed an important band at 2920 cm^{-1} , this band appeared very discreet in cellulose sample. This band was associated with the symmetrical C-H stretching of the CH_3 , CH_2 , CH groups attributed to alkyl chains of the vegetable oil fatty ester (SHANG *et al.*, 2013). Kale *et al.* (2018) observed the same band when they modified microcrystalline cellulose using rice bran oil, and they also reported that the new bands at 1745 and 2923 cm^{-1} are an indicative that the esterification was carried out successfully.

A absorção na faixa de 1200 cm^{-1} – 1040 cm^{-1} poderiam ser atribuído ao estiramento do carbono-oxigênio-éster (C-O-ester), este pico esta ausente no espectro da celulose sem modificar.

Figure 1. FTIR spectra of cellulose and MC samples modified with (a) soybean oil, (b) sunflower oil and (c) coconut oil.

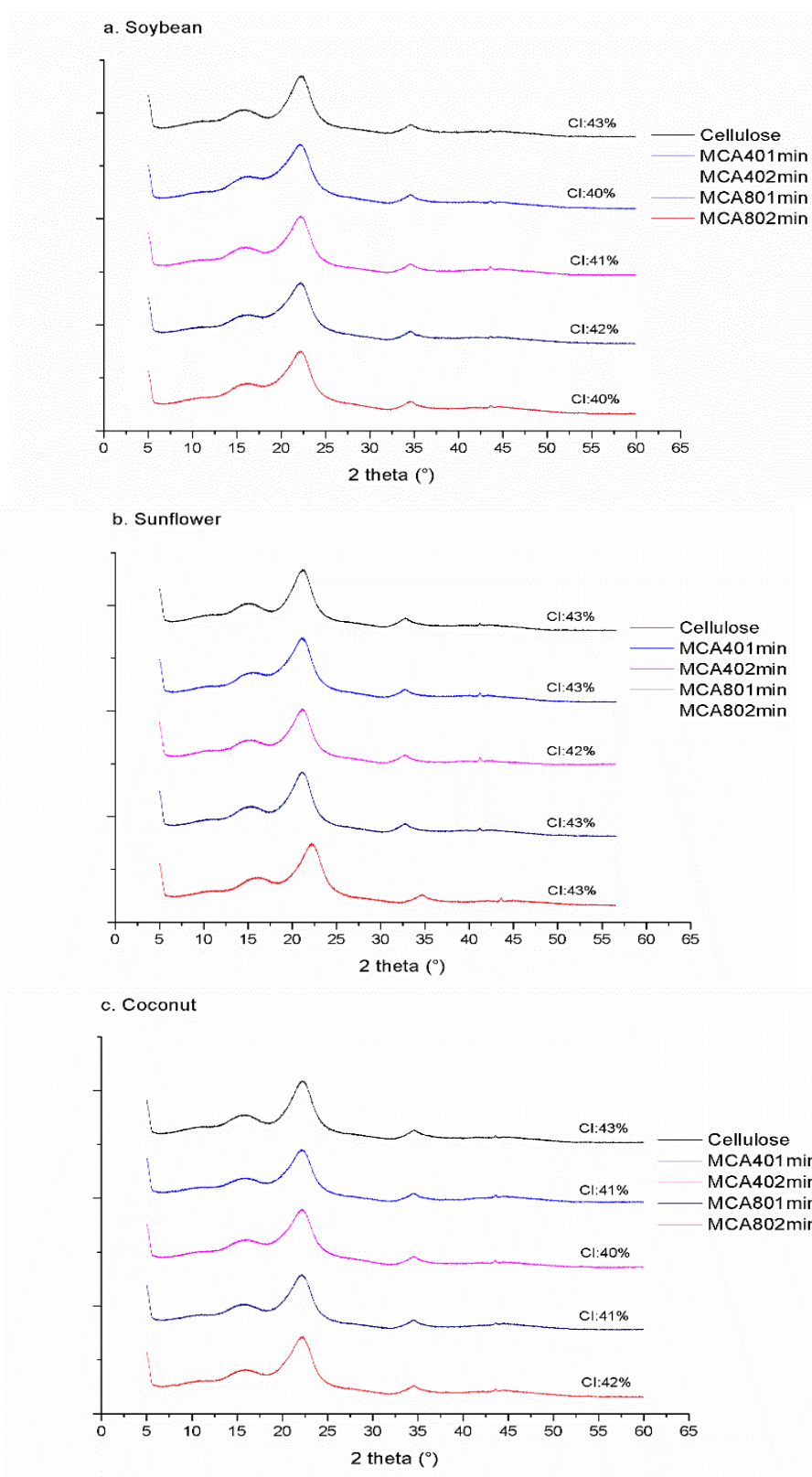


3.2 X-ray diffraction (XRD)

Fig. 2. shows the XRD pattern of cellulose and MC samples, and in all samples can be seen a similar scattering with peaks compatible with cellulose I, which has peaks at $2\theta = 10.7^\circ$, 16° e 22° and 34.5° . Cardoso *et al.* (2018), Debiagi *et al.* (2019) and De Oliveira *et al.* (2019) also reported characteristic peaks of cellulose type I at $2\theta = 22$, 15 and 34° .

Cellulose and MC samples showed crystallinity index (CI) similar to each other (Fig. 2), ranging from 40 to 43 %, demonstrating that the modification with vegetable oils did not affect the crystalline structure of the samples; our results are consistent to Dong *et al.* (2013), who modified microcrystalline cellulose with soybean oil.

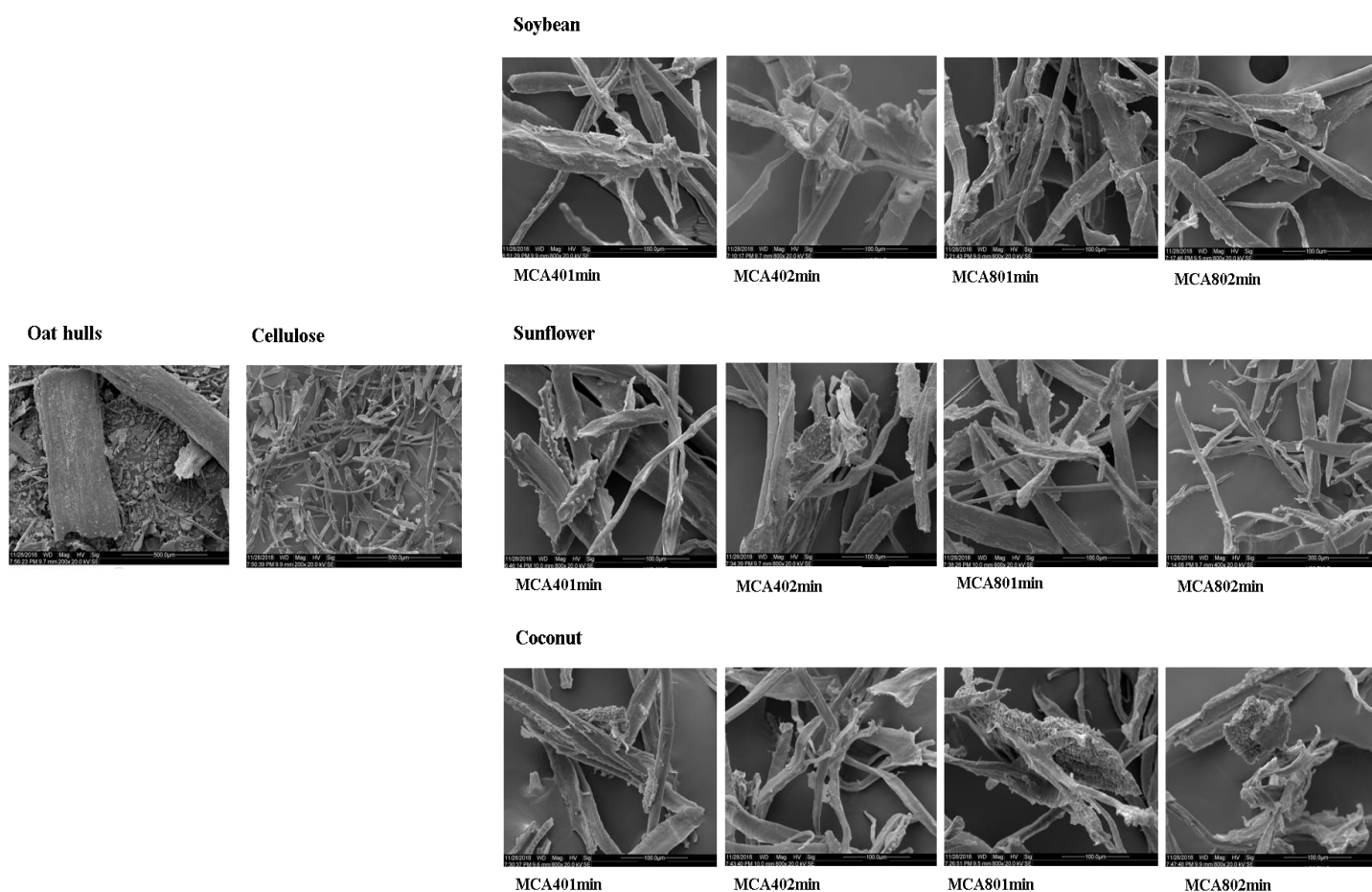
Figure 2. X-ray diffractograms of cellulose and MC samples modified with (a) soybean oil, (b) sunflower oil and (c) coconut oil.



3.3 Scanning electron microscopy (SEM)

In Fig. 3 it can be seen the raw oat hull morphology as a compact and rigid structure, typical aspect of a lignocellulosic material where hemicellulose and lignin are covering the cellulose fibers. After bleaching process, in which lignin and hemicellulose were removed, cellulose samples presented a very different morphology, in this sample cellulose fibers can be evidenced by the removal of non-cellulosic material (hemicellulose and lignin), these results were consistent to those presented by Agu, Tabil and Dumonceaux (2017), Paschoal *et al.* (2015) and Debiagi *et al.* (2019).

Figure 3. SEM images of cellulose and MC samples modified with soybean, sunflower and coconut oils.



Morphology of MC with the different vegetable oils were observed as individualized bundles without differences when compared to unmodified cellulose sample, and also without morphological differences between the samples modified employing different conditions or oil source.

3.4 Wettability

Wettability is one of the parameters used in determining the physicochemical and functional properties of polymers, due to the tendency for a solvent to spread on the polymer surface in the presence of one or more immiscible solvents (NAMAZI and DADKHAH, 2010). In the wettability test the dispersion phenomenon was observed in the immiscible solvent system: water / dichloromethane. In Fig. 4, it can be observed that after stirring unmodified cellulose was unable to migrate to the dichloromethane (located at the bottom of the container) due to its higher affinity for water, which can be attributed to the presence of hydroxyl groups located on its surface, these groups have high capacity for rearranging water molecules in their surroundings.

All MC samples were able to migrate to dichloromethane after stirring (Fig. 4), and this was possible because hydroxyl groups located on cellulose surface were replaced by nonpolar molecules, resulting in more hydrophobic surfaces, suggesting a lower polar nature, similar results to those were presented by Dong *et al.* (2013), Namazi and Dadkhah (2010), Sai *et al.* (2015) and Shang *et al.* (2013), these authors reported that cellulose hydrophobization can be observed by changes in the wettability pattern. Regardless of the treatment employed in this study, it was observed an increased affinity for dichloromethane, these results were consistent with the data obtained in FTIR, which confirmed the esterification of MC samples.

Figure 4. Dispersions of cellulose and MC samples modified with soybean, sunflower and coconut oils in a water/dichloromethane system.

Soybean



Sunflower



Coconut



3.5 Water and oil absorption capacities

Water and oil absorption capacities are shown in Table 1. Results of water and oil absorption capacities were significant different (Tukey test, $p \leq 0.05$) when cellulose and MC were compared (Table 1); while water absorption decreased, oil adsorption increased in all MC samples, and these results can be attributed to the

addition of nonpolar molecules to the cellulose surface, confirming that in the MC samples occurred a change in their hydrophilic character, reducing their capacity of water retention in almost 6 - 9 times for all treatments. In accordance with these results, the oil retention capacity in the MC increased 3 times for all treatments, indicating an improved hydrophobicity in MC over cellulose.

Table 1. Water and oil adsorption capacities of cellulose and MC samples modified with soybean (S), sunflower (SF) and coconut (C) oils.

Sample	WAC (g / g)	OAC (g / g)
Cellulose	10.20 ± 0.00 ^a	1.92 ± 0.22 ^b
MCA401minS	1.87 ± 0.05 ^b	6.06 ± 1.14 ^a
MCA402minS	1.78 ± 0.03 ^b	4.99 ± 0.42 ^a
MCA801minS	1.33 ± 0.34 ^b	5.24 ± 0.59 ^a
MCA802minS	1.89 ± 0.13 ^b	5.62 ± 0.49 ^a
MCA401minSF	1.57 ± 0.24 ^b	5.03 ± 0.45 ^a
MCA402minSF	1.15 ± 0.63 ^b	5.38 ± 0.39 ^a
MCA801minSF	1.71 ± 0.14 ^b	5.22 ± 0.30 ^a
MCA802minSF	1.44 ± 0.54 ^b	5.19 ± 0.37 ^a
MCA401minC	1.70 ± 0.29 ^b	5.02 ± 0.22 ^a
MCA402minC	1.60 ± 0.25 ^b	5.36 ± 0.68 ^a
MCA801minC	1.57 ± 0.12 ^b	5.17 ± 0.60 ^a
MCA802minC	1.74 ± 0.32 ^b	5.53 ± 0.52 ^a

*Different letters in the same column indicate significant differences ($p \leq 0.05$) between means (Tukey test)

The different treatments or oil source did not affect significantly (Tukey test, $p \leq 0.05$) water and oil absorption capacities of MC samples (Table 1). Adewuyi and Pereira (2017) reported similar results by modifying cellulose with sebacic acid, the authors reported a 6-fold decrease in water and a 2-fold increase in oil absorption capacities. Dankovich and Hsieh (2007) reported a 3-fold decrease in water absorption capacity of cellulose modified with vegetable oils, they stressed that fatty acids present in vegetable oils have greater capacity for cross-linking in

hydrophobic networks, decreasing water access through the cellulose surface due to its compact structure.

3.6 Moisture sorption isotherms

Moisture sorption isotherms and parameters of the GAB model are shown in Fig. 5 and Table 2, respectively. The monolayer value (m_0) is the indicator of the maximum amount of water that can be adsorbed on a single layer per gram of dry matter. In this sense, cellulose showed the highest m_0 value (8.72 g of water / 100 g of solids) between all samples, indicating that the modification with vegetable oils resulted in a decrease in cellulose hygroscopicity. Between the modified samples, the lowest m_0 was 3.36 g water / 100 g solids obtained for MCA402minC (processed at 40% amplitude for 2 min, with coconut oil), and the highest value was 6.6 g water/100 g solids for MCA802minSF (processed at 80% amplitude for 2 min, with sunflower oil) (Table 2), however, between the MC samples it cannot be possible to establish a relationship between the oil source or processing condition with the m_0 values variation.

In general, all MC samples showed similar isothermal patterns increasing equilibrium moisture content with increasing a_w , however, the increases were high in cellulose sample compared to all MC samples, in all a_w conditions (Fig. 4), confirming the increase in hydrophobicity of MC samples.

Figure 5. Moisture sorption isotherms and parameters of the GAB of cellulose and modified cellulose with (a) soybean, (b) sunflower and (c) coconut oils. The lines are derived from GAB model.

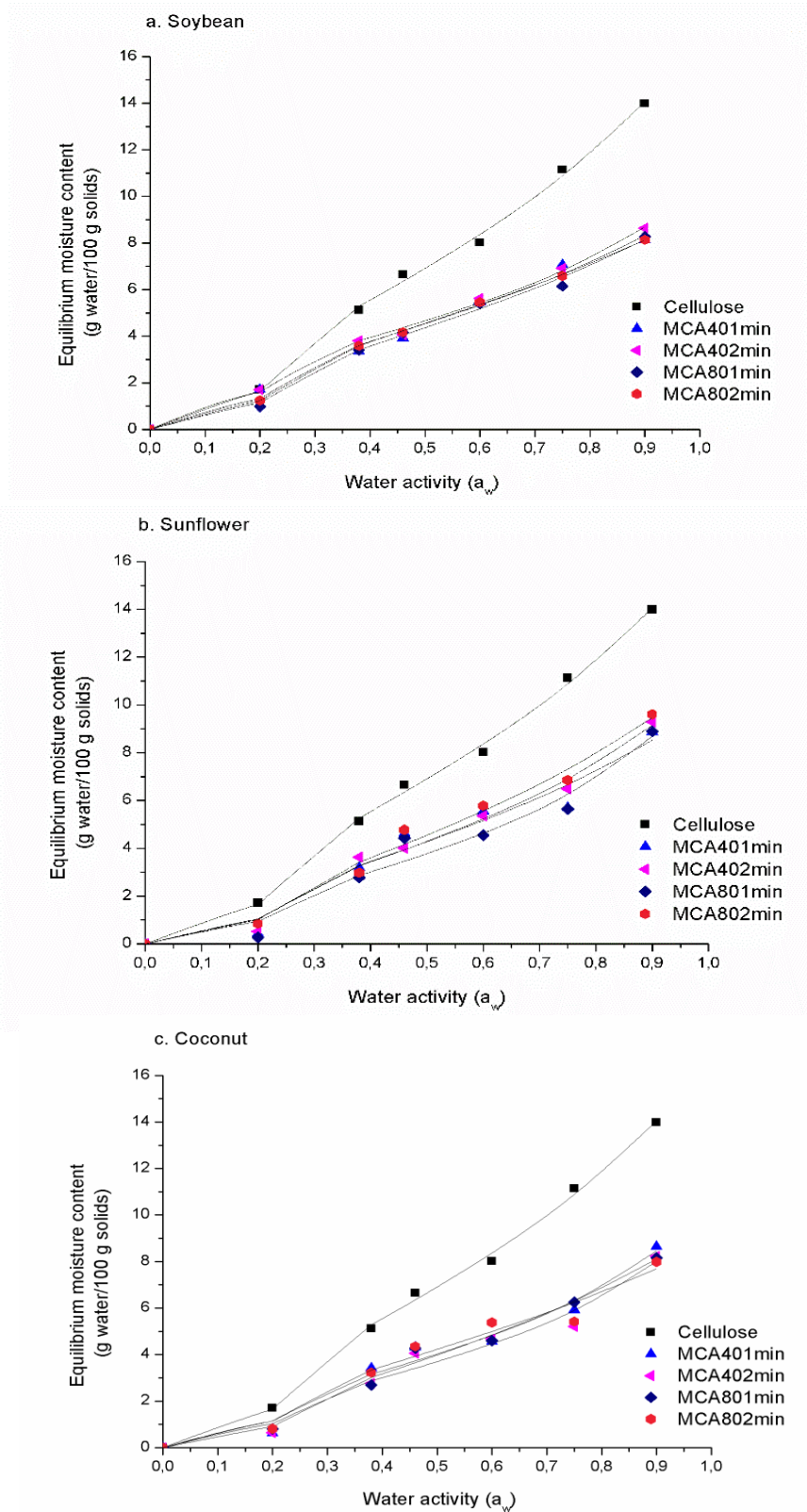


Table 2. GAB model parameters for cellulose and MC modified with soy (S), sunflower (SF) and coconut oils (C) (MCA401min, MCA402min, MCA801min and MCA802min)

SAMPLE	m₀	C	K	r²
Cellulose	8.72	3.19	0.57	0.99
MCA401minS	4.86	5.16	0.56	0.99
MCA402minS	4.05	7.68	0.64	0.99
MCA801minS	5.44	4.01	0.53	0.99
MCA802minS	5.88	4.35	0.49	0.99
MCA401minSF	5.47	3.31	0.56	0.98
MCA402minSF	4.88	3.29	0.63	0.99
MCA801minSF	3.69	3.64	0.70	0.99
MCA802minSF	6.62	2.61	0.55	0.99
MCA401minC	3.69	4.96	0.68	0.99
MCA402minC	3.36	4.72	0.69	0.99
MCA801minC	5.57	2.82	0.55	0.98
MCA802minC	5.30	4.28	0.51	0.98

$M = m_0CKa_w / (1 - Ka_w) (1 - Ka_w + CKa_w)$, where M is the equilibrium moisture content at a water activity (a_w), m_0 is the monolayer value (g water/100 g solids), and C and K are the constants.

3.7 Moisture adsorption kinetics

Moisture adsorption kinetics are shown in Fig. 6. For all samples, and at all RH conditions, the water adsorption occurred faster at the initial stages of storage, in the first 15 h of assay, until reaching a plateau, when the maximum level of humidity remained stable. In addition, regardless of the conditions applied, in all cases, the cellulose showed a higher water absorption compared to MC samples (Fig. 6), corroborating the obtainment of cellulose with increased hydrophobicity.

Moisture equilibrium behavior was affected by storage RH, samples stored at 90 % RH needed more time to reach the equilibrium and also adsorbed more water than samples stored at 20 and 60% RH. To understand the water adsorption behaviour, the data obtained were adjusted using the Peleg model

(PELEG, 1988), the results are shown in Table 3; where k_1 is related to mass transfer, the lower k_1 , the higher the initial water adsorption rate and k_2 is related to maximum water adsorption capacity and as the lower the k_2 , the higher the adsorption capacity of the sample (MALI *et al.*, 2005).

Cellulose had lower k_1 and k_2 values when compared to MC samples (Table 3), indicating its greater hygroscopic capacity when compared to MC samples, in which the reduction of free hydroxyl groups on their surface resulted in samples that adsorbed less water in a lower adsorption rate. These results are compatible and consistent with the data obtained from the water adsorption isotherms.

Figure 6. Moisture adsorption kinetics of cellulose and MC samples modified with (a) soybean, (b) sunflower and (c) coconut oils.

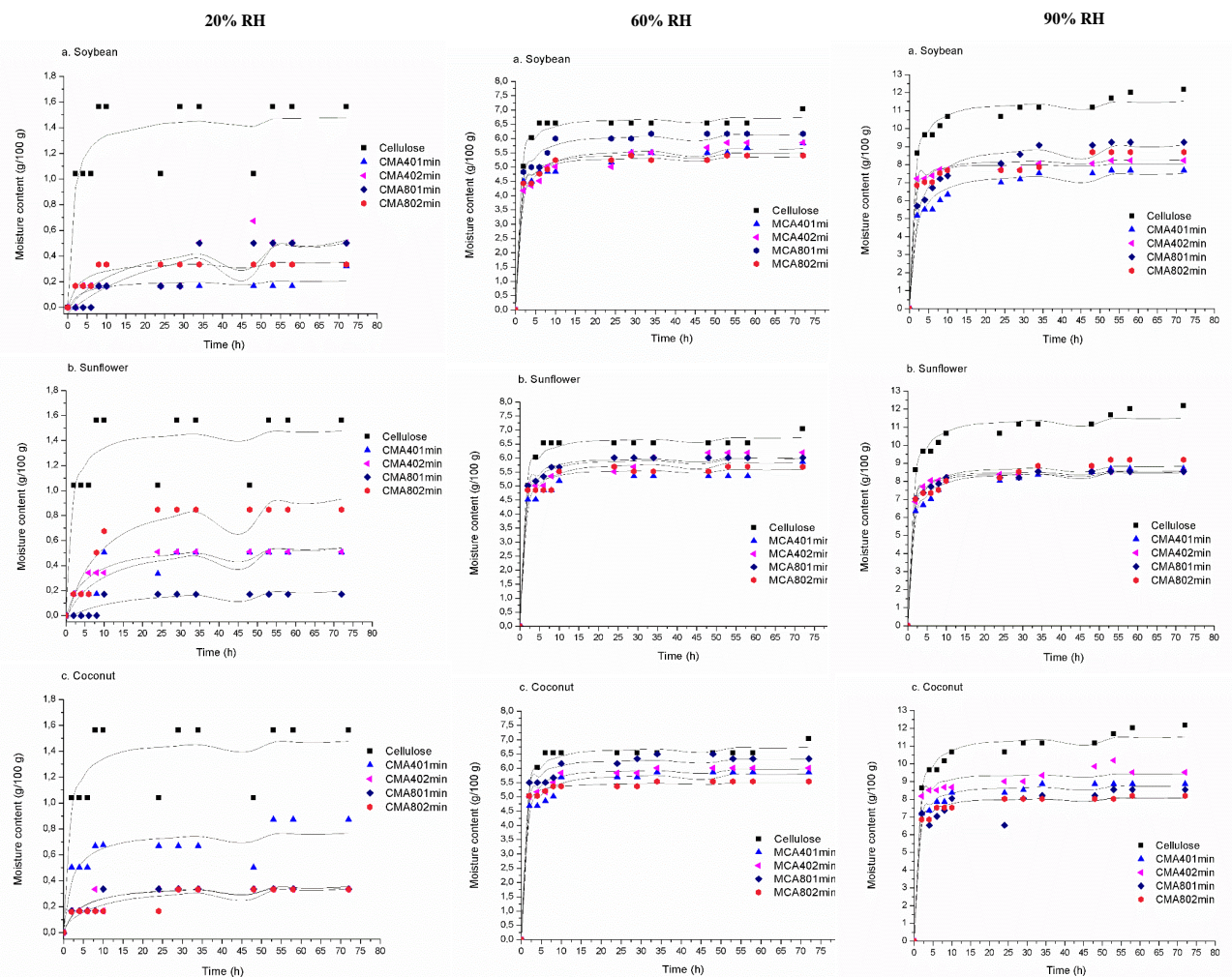


Table 3. PELEG model parameters for cellulose and MC samples with soy (S), sunflower (SF) and coconut (C) oils.

SAMPLES	20% RH			60% RH			90% RH		
	k ₁	k ₂	r ²	k ₁	k ₂	r ²	k ₁	k ₂	r ²
Cellulose	0.81	0.67	0.80	0.08	0.15	0.99	0.07	0.09	0.99
MCA401minS	14.16	4.35	0.70	0.13	0.18	0.99	0.20	0.13	0.98
MCA402minS	24.46	1.60	0.70	0.19	0.18	0.99	0.04	0.12	0.99
MCA801minS	37.37	1.24	0.80	0.12	0.16	0.99	0.20	0.11	0.98
MCA802minS	7.93	2.71	0.90	0.11	0.19	0.99	0.07	0.12	0.98
MCA401minSF	14.91	1.60	0.80	0.15	0.17	0.99	0.11	0.12	0.99
MCA402minSF	9.01	1.70	0.95	0.10	0.17	0.98	0.06	0.12	0.99
MCA801minSF	45.86	3.73	0.80	0.09	0.17	0.99	0.06	0.12	0.99
MCA802minSF	7.51	0.90	0.90	0.09	0.18	0.99	0.09	0.11	0.98
MCA401minC	2.94	1.30	0.85	0.13	0.17	0.99	0.07	0.11	0.99
MCA402minC	11.60	2.79	0.85	0.09	0.17	0.99	0.05	0.11	0.99
MCA801minC	12.32	2.72	0.90	0.07	0.16	0.99	0.06	0.12	0.97
MCA802minC	27.02	2.95	0.80	0.04	0.18	0.99	0.06	0.12	0.99

$M(t) = M_0 + (t / (k_1 + k_2 t))$, k₁ in h / (g water/g solids) and k₂ in g solid / g water.

4. CONCLUSION

Cellulose obtained from oat hulls were modified with vegetable oils resulting in esterified samples that showed an increase in their hydrophobicity. The success of the cellulose modification was evidenced by a new pronounced band associated with ester carbonyl groups (1747 cm⁻¹) in FTIR spectra and in the change in the wettability of all the modified samples, confirming the binding of soybean, sunflower and coconut oils in the cellulose skeleton without affecting their crystalline structure or surface morphology.

The different operational conditions employed in modification or different oil source did not affect the main properties of modified samples. After modification, all samples presented higher affinity for low polar solvents, and also higher oil absorption and lower water absorption capacities. Modified samples when

stored at different RH conditions (20, 60 e 90% RH) adsorbed lower water amounts with lower adsorption rates.

Ultrasonication assisted-processes employed in this work were effective in modified cellulose by esterification with vegetable oils, being an eco-friendly and simple strategy to obtain modified cellulose without the use of synthetic or toxic reagents. expanding the industrial applications of these materials.

Acknowledgements

The authors would like to thank the Universidade Estadual de Londrina - UEL facilities at the Multiuser Laboratories Center (CMLP-UEL FINEP), where X-ray, FT-IR and microscopy analyzes were performed.

REFERENCES

ABDUL KHALIL, H.P.; DAVOUDPOUR, Y.; ISLAM, M.N.; MUSTAPHA, U.; SUDESH, K.; DUNGANI, R.; JAWAID, M. Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 99, p. 649–665, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.08.069>

ADEWUYI, A.; PEREIRA, F.V. Surface modification of cellulose isolated from Sesamun indicum underutilized seed: A means of enhancing cellulose hydrophobicity. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, v. 2, n. 3, p. 326-332, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jsamd.2017.07.007>

AGRAWAL, C.M.; O.N.G, J.L.; APPLEFORD, M.R.; MANI, G. Natural biomaterials. In: Introduction to biomaterials - basic theory with engineering applications; Cambridge University Press: Cambridge, UK; 2014, 198–232. <https://doi.org/10.1017/CBO9781139035545>

AGU, O.S.; TABIL, L.G.; DUMONCEAUX, T. Microwave-Assisted Alkali Pre-Treatment, Densification and Enzymatic Saccharification of Canola Straw and Oat Hull. **Bioengineering**, v. 4, n. 2, p. 25, 2017. <https://doi.org/10.3390/bioengineering4020025>

BIZOT, H. Using the GAB model to construct sorption isotherms. In: Jowitt, R., Escher, F., Hallstrom, B., Meffert, H.F.T., Spiess, W.E.L., Vos, G. (Eds.), **Physical Properties of Foods**, Applied Science Publishers, London, 1984, p. 27-41.

CARDOSO, M.A.P.; CARVALHO, G.M.; YAMASHITA, F.; MALI, S.; EIRAS, D.; DEMIATE, I.M.; GROSSMANN, M.V.E. Oat hull fibers bleached by reactive extrusion

with alkaline hydrogen peroxide in thermoplastic starch/ poly (butylene adipate-co-terephthalate) composites. **Polymer Composites**, v. 39, n. 6, p. 950-1958, 2018. <https://doi.org/10.1002/pc.24151>

COURTENAY, J.C.; SHARMA, R.I.; SCOTT, J.L. Unravelling cationic cellulose nanofibril hydrogel structure: NMR spectroscopy and small angle neutron scattering analyses. **Soft Matter**, v.14, p. 255-263, 2018. <https://doi.org/10.1039/C7SM02113E>

DANKOVICH, T.A.; HSIEH, Y.L. Surface modification of cellulose with plant triglycerides for hydrophobicity. **Cellulose**, v. 14, p. 469-480, 2007. <https://doi.org/10.1007/s10570-007-9132-1>

DEBIAGI, F., FARIA-TISCHER, P.C.S., MALI, S. A Green approach based on reactive extrusion to produce nanofibrillated cellulose from oat hull. **Waste and Biomass Valorization**. 2020a. <https://doi.org/10.1007/s12649-020-01025-1>

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

DEBIAGI, F.; MADEIRA, T.B.; NIXDORF, S.L.; MALI, S. Pretreatment efficiency using autoclave high-pressure steam and ultrasonication in sugar production from liquid hydrolysates and access to the residual solid fractions of wheat bran and oat hulls. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 190, p. 166-181, 2019. <https://doi.org/10.1007/s12010-019-03092-0>

DE BHOWMICK, G.; SARMAH, A.K.; SEN, R. Lignocellulosic biorefinery as a model for sustainable development of biofuels and value added products. **Bioresource Technology**, v. 247, p. 1144–1154, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.163>

DE OLIVEIRA, J.P., BRUNI, G.P.; EL HALAL M.S.L.; BERTOLDI, F.C.; GUERRA-DIAS, A.R.; DA ROSA-ZAVAREZE, E. Cellulose nanocrystals from rice and oat husks and their application in aerogels for food packaging. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 124, p. 175-184, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.11.205>

DONG, X.; DONG, Y.; JIANG, M.; WANG, L.; TONG, J.; ZHOU, J. Modification of microcrystalline cellulose by using soybean oil for surface hydrophobization. **Industrial Crops and Products**. v. 46, p. 301–303, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.02.010>

FAN, T.; QIAN, Q.; HOU, Z.; LUI, Y.; LU, M. Preparation of smart and reversible wettability cellulose fabrics for oil/water separation using a facile and economical method. **Carbohydrate Polymers**, v. 200, n. 5, p. 63-71, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.07.040>

FISCHER, W.J.; MAYR, M.; SPIRK, S.; REISHOFER, D.; JAGIELLO, L.A.; SCHMIEDT, R.; COLSON, J.; ZANKEL, A.; BAUER, W. Pulp fines characterization, sheet formation, and comparison to microfibrillated cellulose. **Polymers**, v. 9, n. 8, p. 366, 2017. <https://doi.org/10.3390/polym9080366>

GULVADY, A.A; BROWN, R.C.; BELL, J.A. Oat nutrition and chemistry: nutritional comparison of oats and other commonly consumed whole grains. In: **Oats Nutrition and Technology**. Quaker Oats Center of Excellence, PepsiCo R&D Nutrition, Barrington, Illinois, USA, 2014 p. 73-91. <https://doi.org/10.1002/9781118354100.fmatter>

KALE, R.D.; GORADE, V.G.; MADYE, M.; CHAUDHARY, B. BANGDE, P.S.; DANDEKAR, P.P. Preparation and characterization of biocomposite packaging film from poly(lactic acid) and acylated microcrystalline cellulose using rice bran oil. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 118, p. 1090–1102, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.06.076>

KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H.P.; BOHN, A. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material, **Angewandte Chemie International Edition**. v. 44, p. 3358–3393, 2005. <https://doi.org/10.1002/anie.200460587>

LEE, K.Y.; QUERO, F.; BLAKER, J.J.; HILL, C.A.S.; EICHHORN, S.J.; BISMARCK, A. Surface only modification of bacterial cellulose nanofibers with organic acids. **Cellulose**, v. 18, p. 595–605, 2011. <https://doi.org/10.1007/s10570-011-9525-z>

LU, G.; LI, S.; GUO, Z.; FARHA, O.K.; HAUSER, B.G.; QI, X.; WANG, Y.; WANG, X.; HAN, S.; LIU, X.; DUCHENE, J.S.; ZHANG, H.; ZHANG, Q.; CHEN, X.; MA, J.; LOO, D.C.J.; WEI, W.D.; YANG, Y.; HUPP, J.T.; HUO, F. Imparting functionality to a metal–organic framework material by controlled nanoparticle encapsulation. **Nature Chemistry**, v. 4, p. 310–316, 2012. <https://doi.org/10.1038/nchem.1272>

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

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, n. 3, p. 283–289, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.01.003>

MISHRA, D.K.; KUMAR, S.; SUKLA, R.S. Furfuryl alcohol – a promising platform chemical. In Saravanamurugan, S.; Pandey, A.; Li, H.; Riisagen, A. **Biomass, biofuels, biochemicals: recent advances in developing of platform chemicals**. Elsevier: Oxford,UK, p. 323-345, 2020.

MOSIER, N.S.; WYMAN, C.; DALE, B.; ELANDER, R.; LEE, Y.Y.; HOLTZAPPLE, M.; LADISCH, M.R. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 96, n. 6, p. 673-686, 2005. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2004.06.025>

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

NGWABEBHOH, F.A.; ERMEM, A.; YILDIZ, U. A design optimization study on synthesized nanocrystalline cellulose, evaluation and surface modification as a potential biomaterial for prospective biomedical applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 114, p. 536–546, 2018. <https://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.03.155>

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

PELEG, M. An empirical model for the description of moisture sorption curves. **Journal Food Science**, v. 53, n. 4, p. 1216–1219, 1988.

ROCKLAND, L.B. Saturated salt solutions for static control of relative humidity between 5° and 40°C. **Analytical Chemistry**, v. 32, p. 1375–1376, 1960. <https://doi.org/10.1021/ac60166a055>

SAI, H.; FU, R.; XIN, L.; XIANG, J.; LI, Z.; LI, F.; ZHANG, T. Surface Modification of Bacterial Cellulose Aerogels' Web-like Skeleton for Oil/Water Separation. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, n. 13, p. 7373–7381, 2015. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b00846>

SEGAL, L.; CREELY, J. J.; MARTIN JR, A. E.; CONRAD, C.M. 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. <https://doi.org/10.1177/004051755902901003>

SENTHIL-MUTHU-KUMAR, T.; RAJINI, N.; ALAVUDEEN, A.; SIENGCHIN, S.; RAJULU, V.A.; AYRILMIS, N. Development and analysis of completely biodegradable cellulose/banana peel powder composite films. **Journal of Natural Fibers**, p. 1-10, 2019. <https://doi.org/10.1080/15440478.2019.1612811>

SHANG, W.; HUANG, J.; LUO, H.; CHANG, P.R.; FENG, J.; XIE, G. Hydrophobic modification of cellulose nanocrystal via covalently grafting of castor oil. **Cellulose**, v. 20, p. 179–190, 2013. <https://doi.org/10.1007/s10570-012-9795-0>

SINGH P, DUARTE H, ALVES L, ANTUNES F, MOIGNE, NL.; DORMANN S J, DUCHEMIN B, STAIGER MP, MEDRONHO B (2015) Cellulose dissolution and regeneration to added value applications - Synergism between molecular understanding and material development. In: Poletto, M.; Ornaghi Junior, H.L. **Cellulose - fundamental aspects and current trends**, IntechOpen, p. 1-45, <https://doi.org/10.5772/61402>

TANG, J.; SISLER, J.; GRISHKEWICH, N.; TAM, K.C. Functionalization of cellulose nanocrystals for advanced applications. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 494, n. 15, p. 397–409, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.01.077>

TAPPI TEST METHOD T222 om-88. Acid-insoluble lignin in wood and pulp. In: **Tappi Test Methods**. Tappi Press, Atlanta, 1999.

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

WANG, Y.; XIAOJIE, W.; XIE, Y.; ZHANG, K. Functional nanomaterials through esterification of cellulose: a review of chemistry and application. *Cellulose*, v. 25, p. 3703–3731, 2018. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1830-3>

YAN, X.; CHENG, J. R.; WANG, Y. T.; ZHU, M. J. Enhanced lignin removal and enzymolysis efficiency of grass waste by hydrogen peroxide synergized dilute alkali pretreatment. **Bioresource Technology**, v. 301, p. 122756, 2020.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.122756>

ZUIN, V.G, RAMIN, L.Z. Green and sustainable separation of natural products from agroindustrial waste: Challenges, potentialities, and perspectives on emerging approaches. **Topics in Current Chemistry** v. 3, p. 1–54, 2018.
https://doi.org/10.1007/978-3-319-90653-9_8

ARTIGO II

Surface modification of cellulose from oat hull with citric acid using ultrasonication and reactive extrusion assisted processes

Abstract

This study aimed to produce modified cellulose extracted from oat hulls by an esterification re-action with citric acid (CA) employing ultrasonication and reactive extrusion assisted processes. Modified samples were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (DRX), scanning electron microscopy (SEM), wettability, oil and water absorption capacities, water adsorption capacity, and thermal stability. From FTIR results it can be observed a new band for all modified samples at 1735 cm⁻¹, confirming the esterification. The crystallinity pattern and morphology of fibers were not affected by esterification. Both groups of samples, obtained by ultrasonication and reactive extrusion showed decreases in water absorption capacities compared to unmodified cellulose, and increases in oil retention capacities, and also the modified samples presented higher affinity by a non-polar solvent in the wettability test. The new properties of modified cellulose expand its use in the industry and proved that ultrasonication and reactive extrusion can be used to obtain esterified cellulose, being eco-friendly, simple, and convenient processes with short reaction times.

Keywords: *Lignocellulosic residue; Hydrophobicity; Organic Acid; Esterification*

1. INTRODUCTION

The transformation of agroindustrial residues into new bio-based materials, maximizing the utilization of lignocellulosic biomass, and minimizing the waste generation encompasses the biorefinery concept. This is also according to the main premise of a circular economy, which supports the concept of industrial synergy that is encouraged by the re-use of residues within the industrial network, acting as a mechanism for a sustainable future (UBANDO *et al.*, 2020).

Additionally, materials obtained through renewable resources have been developed in the last decades as alternatives to replace fossil resources, being able to be redirected to the development of green technologies through biotechnology to obtain products with high added value, minimizing the dependence on fossil-based resources and reducing the generation of solid and liquid wastes (DUQUE-ACEVEDO *et al.*, 2020; 3. LIGUORIÇ; FACARO, 2016; WANG *et al.*, 2020).

The use of lignocellulosic residues such as wheat straw, rice hulls, soybean hulls, orange bagasse, corn hulls, corn fiber, and oat hulls to obtain cellulose can be an interesting alternative to valorize these materials, which generally contain about 20-50% cellulose, 20-30% hemicellulose and 20 - 30% lignin, offering great opportunities for sustainable production integrated with biorefinery processes to obtain bio-based materials (DUQUE-ACEVEDO *et al.*, 2020; DE CORATO *et al.*, 2018; DEBIAGI *et al.*, 2020; DEBIAGI *et al.*, 2021; MANTOVAN *et al.*, 2020).

Considering their global availability, there is great interest in the conversion of ligno-cellulosic biomass into the derivative products of cellulose (HALDAR; PURKAIT, 2020). Cellulose has remarkable characteristics such as tensile strength, elasticity, durability, in addition to high water absorption and retention capacity, biodegradability, it is neither toxic nor allergenic, because of these properties it is considered a high potential bio-based material, with versatile applications in wastewater treatment (GE *et al.*, 2016), packaging (MIHALY-COZMUTA, 2017; SOUZA *et al.*, 2020), food industries (FISCHER *et al.*, 2017; MARCHETTI; ANDRE ´, 2021; MA *et al.*, 2020), drug delivery systems (SHEN *et al.*, 2016) and tissue engineering (FARIA-TISCHER *et al.*, 2019).

Regardless of its origin, it is a naturally occurring semicrystalline linear homopolymer composed of D-anhydroglucose units linked by β -(1 \rightarrow 4)-glycosidic bonds, presenting crystalline and amorphous regions, containing three hydroxyl groups per anhydroglucose unit that can participate in several reactions, which makes cellulose a versatile platform for surface chemical modifications (O'CONNELL *et al.*, 2008; EL SEOUD *et al.*, 2020; WANG *et al.*, 2018).

The introduction of an ester group to the cellulose skeleton through the reaction of esterification of hydroxyl groups provides a hydrophobic character to cellulose, making it more compatible with non-polar polymers and solvents (WANG *et al.*, 2018; CHEN *et al.*, 2017; HOKKANEN *et al.*, 2016; KOSTAG *et al.*, 2019).

The use of carboxylic acids to modify cellulose is less aggressive to the environment, such as citric acid (CA), which appears as a low cost and sustainable esterification agent capable to change the hygroscopic character through a direct chemical modification to increase hydrophobicity of cellulose or nanocellulose, and as stressed by several authors, it is an esterification agent able to overcome toxicity and costs associated with other esterification agents (CHEN *et al.*, 2017; DE CUADRO *et al.*, 2015; DEMITRI *et al.*, 2008; GHOSH; GANGOPADHYAY, 2000; 2018; HE *et al.*, 2018 ; LI *et al.*, 2015; ROMEO *et al.*, 2020; RAMIREZ *et al.*, 2017).

According to Wang *et al.* (WANG *et al.*, 2018) and Kostag *et al.* (KOSTAG *et al.*, 2019), carboxylic acids have low reactivity and it is necessary the use of activating agents that can break hydrogen bonds in cellulose supramolecular structure, and some of them present high toxicity or result in cellulose degrading side reactions. The use of combined chemical and physical processes can overcome the low reactivity of carboxylic acids. In this study, two different physical processes were employed to obtain cellulose esterified with CA, ultrasonication and reactive extrusion, since these both methods can act favoring the disruption of the inter- and in-tramolecular hydrogen bonds and subsequently allowing esterification to occur (ZHANG *et al.*, 2014; UDOETOK *et al.*, 2018).

There are few studies in the literature exploring the use of ultrasonication or reactive extrusion assisted processes to obtain modified cellulose. Bhandari *et al.* (BHANDARI *et al.*, 2012) obtained carboxymethyl cellulose by reactive extrusion emphasizing that is a process with a short reaction time. Zhang *et al.* (ZHANG *et al.*, 2014) reported the chemical modification of cellulose by reactive extrusion in ionic liquid, they stressed that reactive extrusion can destroy the regularity of cellulose chains and the hydrogen bond network efficiently, favoring chemical modifications of cellulose. Udoetok *et al.* (UDOETOK *et al.*, 2018) obtained cross-linked cellulose-epichlorohydrin and Tang *et al.* (TANG *et al.*, 2013) obtained esterified nanocellulose, both using ultrasonication assisted processes; they stressed that when ultrasonication was used the extent of modification was improved by the loss of the cellulose fibril structure, which was attributed to the acoustic cavitation effects of ultrasonication.

Reactive extrusion is considered an eco-friendly technique that can be used for chemical modification of polymers [DEBIAGI *et al.*, 2021; ZHANG *et al.*,

2014; BHANDARI *et al.*, 2012; CALBOURN; MATUANA, 2006; VAIDYA *et al.*, 2016) since no solvent was involved during the process. Ultrasonication also can be considered a simple and convenient method for surface modification of cellulose (ZHANG *et al.*, 2014; TANG *et al.*, 2013) and in this study no toxic solvent was employed.

The objective of this work was to produce modified cellulose extracted from oat hulls by an esterification reaction with CA employing ultrasonication or reactive extrusion assisted processes. Modified cellulose samples were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), wettability, oil and water absorption capacities, water adsorption capacity, and thermal stability.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. MATERIALS

Oat hull sample used in this study was supplied by a local oat processing industry (SL Cereais e Alimentos, Paraná - Brazil) Citric acid (CA) (Sigma-Aldrich) and all reagents used in this study have analytical grade (PA).

2.2. Extraction of Cellulose from Oat Hulls

Approximately 50 g of oat hulls were dispersed in 500 ml of peracetic acid solution (50% acetic acid, 38% hydrogen peroxide and 12% distilled water) at 60 °C with stirring for 24 h. After this treatment, the sample was washed with distilled water until pH 5.5 – 6.5 was achieved and then it was dried at 35 °C until constant weight.

2.3. Surface Modification of Cellulose

Two processes were employed to surface modification of cellulose with CA, ultrasonication and reactive extrusion.

Ultrasonication was performed according to the modified protocol described by Dong *et al.* (2013), where 1 g of CA was dispersed in 38 g of ethanol with continuous stirring and 2.5 g of cellulose was added to the solution. Each mixture was submitted to ultrasound treatment (Fisher Scientific Sonicator model

505, Pittsburgh-PA, USA), coupled with a probe with a tip diameter of 1.27 cm (Fisher Scientific model FB 4219, Pittsburgh-PA, USA), employing the following operational conditions: 40% amplitude for 1 or 2 min (samples labeled as US401minCA and US402minCA) and 80% amplitude for 1 or 2 min (samples labeled as US801minCA and US802minCA). The samples were taken to the oven (Tecnal, São Paulo, Brazil) at 110 ° C for 2 h and finally, the material was washed with ethanol by centrifugation (Hettich centrifuge, universal model 320R, Germany) for 30 min at 9000 rpm with ethanol three times and dried at room temperature. Samples were grounded to produce particles of 150 to 220 µm.

Reactive extrusion was performed in a single-screw extruder (AX Plastics, Diadema, Brazil) with a diameter of 1.6 cm and a length/diameter ratio of the screw (L / D) of 40 was used, with four heating zones at 120 ° C and a matrix 0.8 cm diameter with 50 rpm screw speed. Two different treatments were performed: (1) cellulose control sample was extruded without any reagent other than water, which resulted in a final moisture content of 32% (sample labeled as ECW) and (2) cellulose extruded with 20% of citric acid and a final moisture of 32% (sample labeled as EMCCA), citric acid was dissolved in distilled water and mixed with cellulose for 10 min in a sealed plastic bag with constant manual stirring, obtaining a total mass of 100 g to be extruded, resulting in a final moisture content of 32%. The obtained extruded samples were washed three times in a centrifuge using ethanol and dried at room temperature, later they were ground to obtain particles of 150 to 220 µm.

2.4. Characterization of Modified Cellulose

2.4.1 Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy

Dried samples were incorporated into potassium bromide and subjected to high pressure for the production of tablets. Infrared spectra were recorded on a Shimadzu FTIR PRESTIGE-spectrometer (Japan) in the range of 4000–400 cm^{-1} , which has a spectral resolution of 4 cm^{-1} . Esterification extension between CA modified samples was compared from the ratio between the absorption intensity of the ester carbonyl (C=O) stretching vibrations band at 1735 cm^{-1} (A_{1735}) and the absorbance intensity of the aliphatic –C–H stretching vibration at 2929 cm^{-1} (A_{2929}), which was used as an internal standard because it remained unchanged after the esterification reactions (DEMITRI *et al.*, 2008).

2.4.2 X-ray diffraction (XRD)

XRD was performed using Panalytical X'PERT PRO MPD equipment (Netherlands) with copper K α radiation ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) under 40 kV and 30 mA operating conditions. Scanning range from $2\theta = 2$ to $2\theta = 50^\circ$, step -0.1° and speed $1^\circ / \text{min}$, equipped with a secondary graphite beam monochromator. The crystallinity index (CI) was calculated by the method of Segal *et al.* (1959), where $CI = ((I_{002} - I_{am}) \times 100) / I_{002}$; where, CI is the crystallinity index of the cellulose, I_{002} the peak intensity (002) ($2\theta = 20-22^\circ$) and I_{am} the peak intensity (002) ($2\theta = 16-18^\circ$).

2.4.3 Thermogravimetric analysis (TGA)

TGA of the samples were performed using the Shimadzu TGA-50 (Japan) equipment. The scans were performed at room temperature up to 600°C with a heating rate of $20^\circ\text{C} / \text{min}$ under a nitrogen flow of 20 mL/min .

2.4.4 Differential scanning calorimetry (DSC)

DSC analysis were performed on a Shimadzu DSC 60 calorimeter (Japan). Samples were placed in aluminum containers and heated from room temperature to 400°C , with a heating rate of $20^\circ\text{C} / \text{min}$ in a 50 mL/min nitrogen atmosphere.

2.4.5 Scanning electron microscopy (SEM)

SEM analysis were performed on the FEI Quanta 200 equipment (Oregon - USA). Samples were incubated in an air circulation oven (Marconi MA 035, Brazil) at 60°C for 3 h and then kept in desiccators containing anhydrous calcium chloride for one week. The dry samples were assembled for viewing on bronze stumps using double-sided tape. Afterward, the samples were covered with a thin layer of gold (40-50 nm) and an accelerated voltage of 20 kV was used for all samples.

2.4.6 Wettability

Wettability tests were performed according to the protocol described by Namazi and Dadkha (2010) where the samples were mixed in two immiscible solvents, with different densities, water ($d: 1.000 \text{ g cm}^{-3}$) and dichloromethane ($d:$

1.335 g cm⁻³), thus allowing to observe the affinity of the samples for each substance.

2.4.7 Water Absorption Capacity (WAC) and Oil Absorption Capacity (OAC)

WAC and OAC of samples were determined according to the modified methodology described by Lu et al. (LU *et al.*, 1960). Approximately 0.05 g of each sample (M₀) and 1.5 mL of water (or soybean oil) (M₁) were added to a previously weighed centrifuge tube. The samples were kept in a water bath for 30 min and then centrifuged for 30 min at 9000 rpm (Hettich Centrifuge, Universal model 320R, Germany). The non-adsorbed water (or soybean oil) (M₂) was removed and the water (or soybean oil) absorbed by the samples was estimated as the difference between M₁ and M₂. WAC was calculated as: $WAC (g / g) = (M_1 - M_2) / M_0$ and OAC was calculated as: $OAC (g / g) = (M_1 - M_2) / M_0$.

2.4.8 Moisture Sorption Isotherms

Samples (0.25 g) were pre-dried for 24 h in a ventilated oven at 50 °C (035 Marconi MA, Brazil), and then the samples were placed at 25 °C in desiccators containing different saturated solutions of salts providing specific relative humidity (RH) (11, 38, 46, 60, 75 and 90 % RH (Rockland 1960). The equilibrium moisture content of each sample was calculated as the increase in dry mass of the sample for each RH after 7 d, and it was determined in a ventilated oven (035 Marconi MA, Brazil) by drying at 105 °C.

Equilibrium moisture content of each sample was plotted as a function of water activity (a_w) (RH / 100), and the experimental data were fitted according to the Guggenheim-Anderson-de-Boer (GAB) model (BIZOT, 1984), determined by non-linear regression using the Statistica software 7.0 (Statsoft, Oklahoma, EUA). The isotherm model of GAB 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 moisture content of the equilibrium in a given water activity (a_w), m_0 is the monolayer value (g water / g solids) C e K are the GAB constants GAB. All tests were performed in triplicate.

2.2.4 Statistical Analysis

The Statistica software version 7.0 (Statsoft, USA) was employed to perform the Tukey's test for comparing means ($p \leq 0.05$).

3. RESULTS AND DISCUSSION

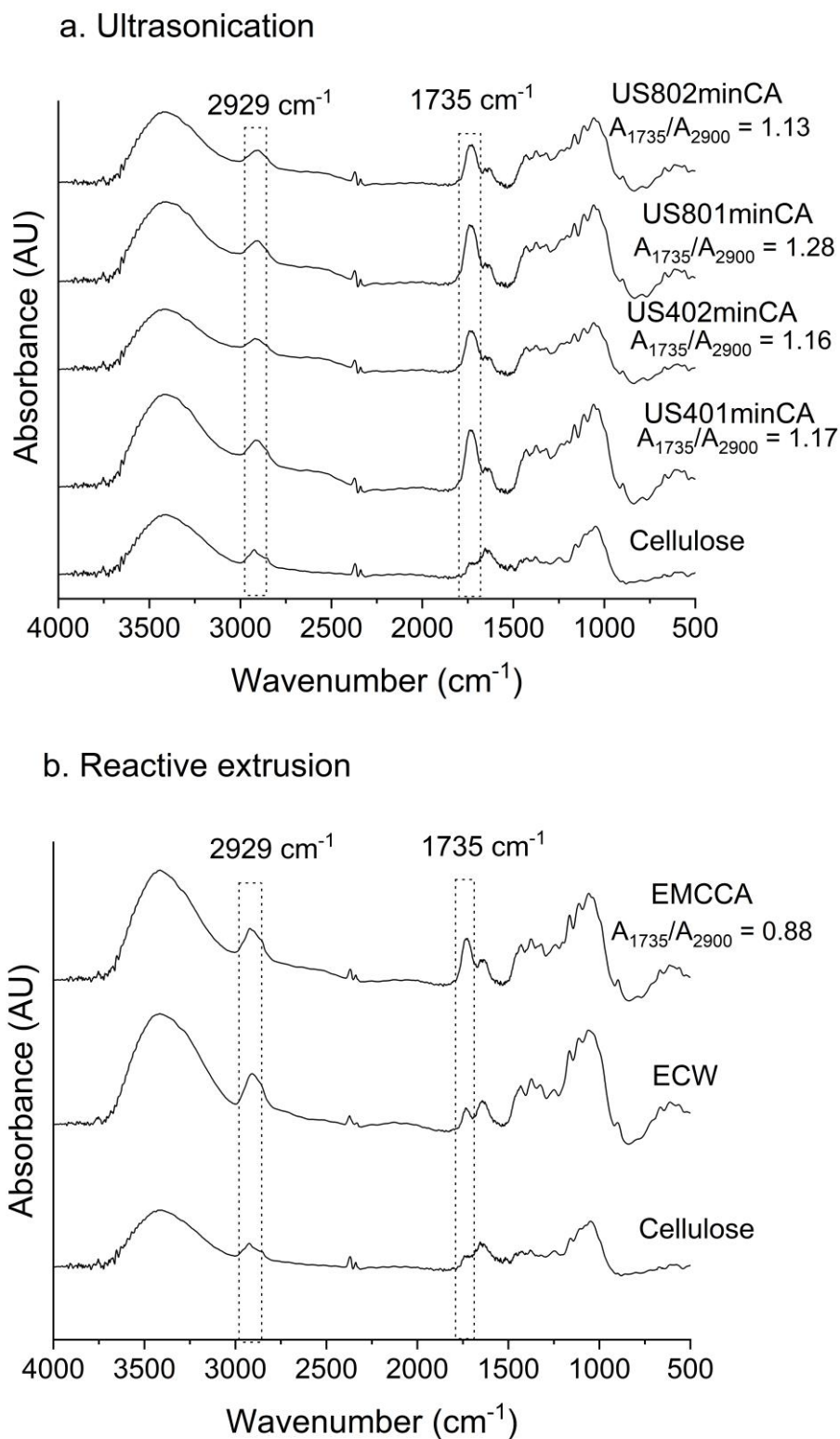
3.1 Cellulose Extraction

The non-cellulosic material present in the oat hull was removed by bleaching process using peracetic acid, resulting in a cellulose rich material, while raw oat hull had 26% cellulose, 30% hemicellulose and 21% lignin, the bleached material presented 83% cellulose, 7% hemicellulose and 3% lignin. The process yield was 33%, each 100 g of raw oat hull resulted in 33 g of this bleached material.

3.2 Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy

FTIR spectra of all samples are presented in Figure 1, and they were used to identify functional groups of cellulose and modified cellulose samples, some differences observed in the FTIR spectra can be used to assess the success of the reaction of esterification using CA in both employed processes (ultrasonication and reactive extrusion). Compared to cellulose, in both group of modified samples, prepared by ultrasonication (US401minCA, US402minCA, US801minCA, and US802minCA) and reactive extrusion (EMCCA) it is possible to identify a new important band at 1735 cm^{-1} that can be associated with the C=O stretching of carbonyl in the ester bonds, confirming that esterification with CA occurred.

Figure 1. FT-R spectra of cellulose and CA modified cellulose by (a) ultrasonication and (b) reactive extrusion.



These results are consistent with those presented by other authors (DIMITRI *et al.*, 2008; 45. KAYA, 2017), who employed CA as an esterification agent for cellulose modification, these authors confirmed the success of the reaction employing FTIR spectra of the samples by observing the increased intensity of the bands at $1735\text{-}1738\text{ cm}^{-1}$, free hydroxyls present on cellulose surface reacted with the carboxylic groups of CA forming ester bonds.

Romeo *et al.* (2020) obtained citrate cellulose employing an eco-friendly process that involved the use of molten citric acid under solvent-free conditions at atmospheric pressure, and these authors reported that a strong band at 1736 cm^{-1} appears in citrate cellulose samples, and this strongly supports that cellulose esterification occurred after reaction with CA. They also proposed a reaction mechanism consisting in a simultaneous hydrolysis of cellulose with breaking of the intra- and intermolecular hydrogen bonds, followed by esterification of separate cellulose chains.

The A_{1735}/A_{2929} ratios of CA modified samples prepared by ultrasonication were higher than the ratio obtained for extruded sample (Figure 1), which is an indication that ultrasonication was more effective in the esterification of cellulose with CA at the studied conditions.

This same band (1735 cm^{-1}) was observed less intensely in the cellulose control sample (ECW), extruded without CA, and possible this can be explained due to the thermo-mechanical treatment of cellulose during extrusion, and it could be attributed to the C=O group from the opened terminal glucopyranose rings, as observed by other authors (DEBIAGI *et al.*, 2021) that obtained nanofibrillated cellulose using reactive extrusion.

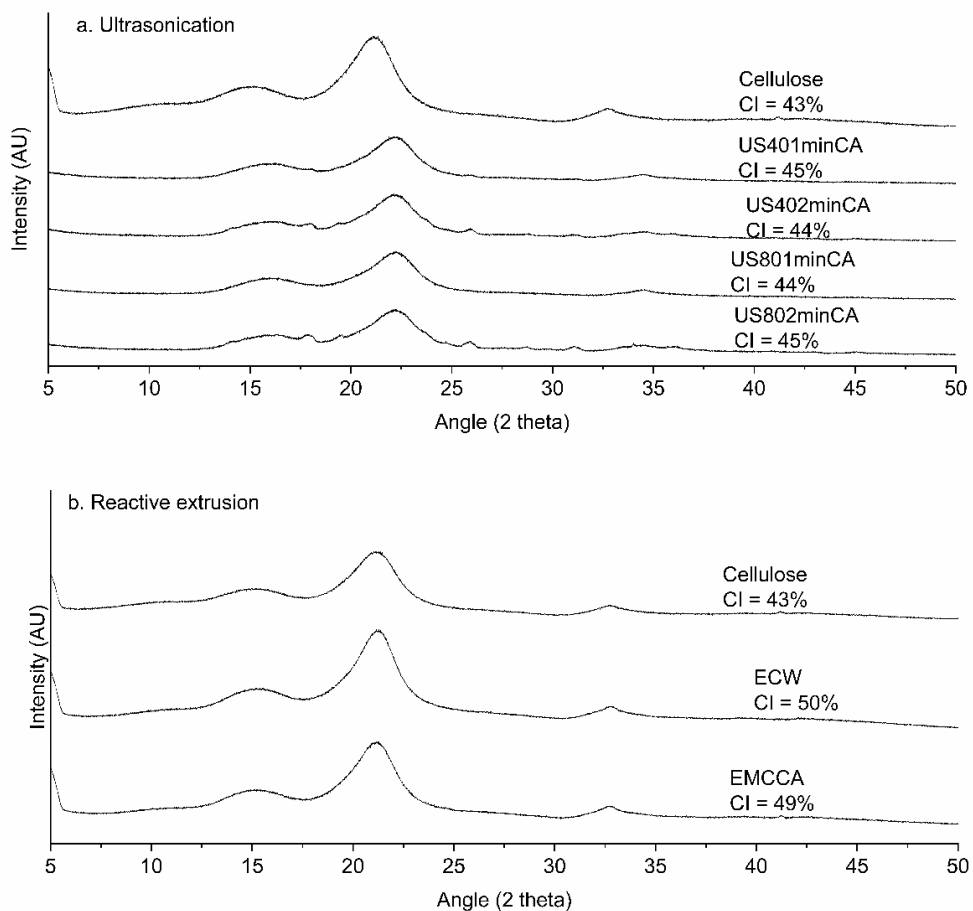
3.3 X-Ray Diffraction (XRD)

Figure 2 shows the diffractograms of cellulose and modified cellulose using both ultrasonication and reactive extrusion, and all samples resulted in similar patterns, with peaks compatible with the characteristic pattern of cellulose I at $2\theta = 15, 22, \text{ and } 34^\circ$ (DEBIAGI *et al.*, 2020). Both processes employed in this study (ultrasonication and reactive extrusion) resulted in any variation in the polymorph type of cellulose compared to the original raw material, which demonstrated that

these processes do not change the crystal organization of cellulose. Ramirez et al. (2017) reported that the initial crystalline structure of cellulose remained unaffected after esterification.

CI values observed for cellulose samples subjected to ultrasonication ranged from 44 to 45%, very close values to the observed for unmodified cellulose (43%). Extruded samples (ECW and EMCCA) showed higher CI values, with 50 and 49%, respectively (Figure 2). Reactive extrusion is more aggressive than ultrasonication, combining thermomechanical and chemical pretreatments, which possibly resulted in the removal of amorphous fractions that were more susceptible to thermal degradation. Bhandari et al. (2012) also reported an increase in crystallinity in carboxymethyl cellulose obtained by reactive extrusion.

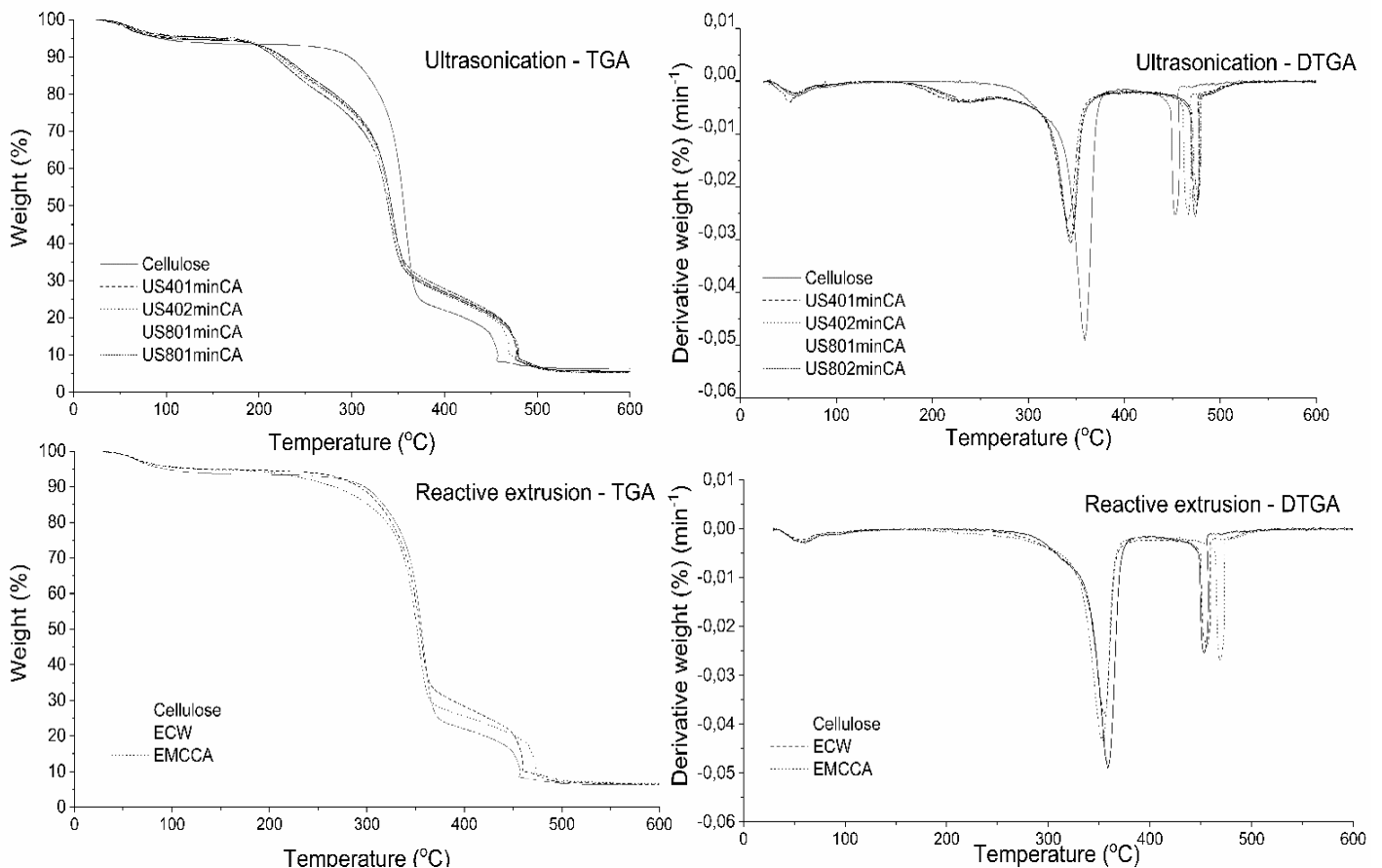
Figure 2. X-Ray diffractograms of cellulose and CA modified cellulose by (a) ultrasonication and (b) reactive extrusion



3.4 Thermogravimetric Analysis (TGA)

TGA and DTGA curves are shown in Figure 3. It was observed for all samples a first degradation stage at 50 - 100 °C, which can be attributed to the loss of water or other low-molecular-weight compounds (DEBIAGI *et al.*, 2020; DEBIAGI *et al.*, 2021). Samples modified by ultrasonication assisted processes also presented weight losses around 190 °C, and according to Kaya (2017), the weight loss at temperatures between 20 and 200 °C is related to the loss of surface and in-ner moisture by evaporation for non-crosslinked samples. Adewuyi and Pereira (2017) reported that weight losses around 115 -162 °C in esterified cellulose extracted from sesame seed can be assigned to the loss of volatile organic compounds.

Figure 3. TGA/DTGA curves of cellulose and CA modified cellulose by ultrasonication and reactive extrusion.



For all cellulose and modified samples, the main weight loss occurred between 348 and 360 °C, and a second important peak was observed between 435 and 469 °C (Figure 3, Table 1), which can be attributed to the reactions of depolymerization, dehydration and de-composition of glycoside units occur, which results in cellulose decomposition (DEBIAGi *et al.*, 2021; KAYA, 2017).

All modified samples presented higher T₁₀ (temperature corresponding to 10% mass loss) and T_{max2} higher than unmodified cellulose, which can be indicative that esterification of cellulose with poly (carboxylic acids) like citric acid, as observed by other authors (RAMIREZ *et al.*, 2017; KAYA, 2017; ADEWUYI; PEREIRA, 2017) indicating higher thermal stability of modifies samples.

Table 1. TGA parameters of cellulose and modified cellulose samples submitted to ultrasonication and reactive extrusion

Sample	TGA parameters		
	T _{max1} (°C)	T _{max2} (°C)	T ₁₀ (°C)
Cellulose	360	435	457
SMCA401minCA	348	468	478
SMCA402minCA	349	469	470
SMCA801minCA	350	468	478
SMCA802minCA	350	463	479
ECW	355	449	460
EMCCA	360	462	473

T_{max} = temperature corresponding to the maximum rate of mass loss, T₁₀ = temperature corresponding to 10% mass loss.

3.5 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

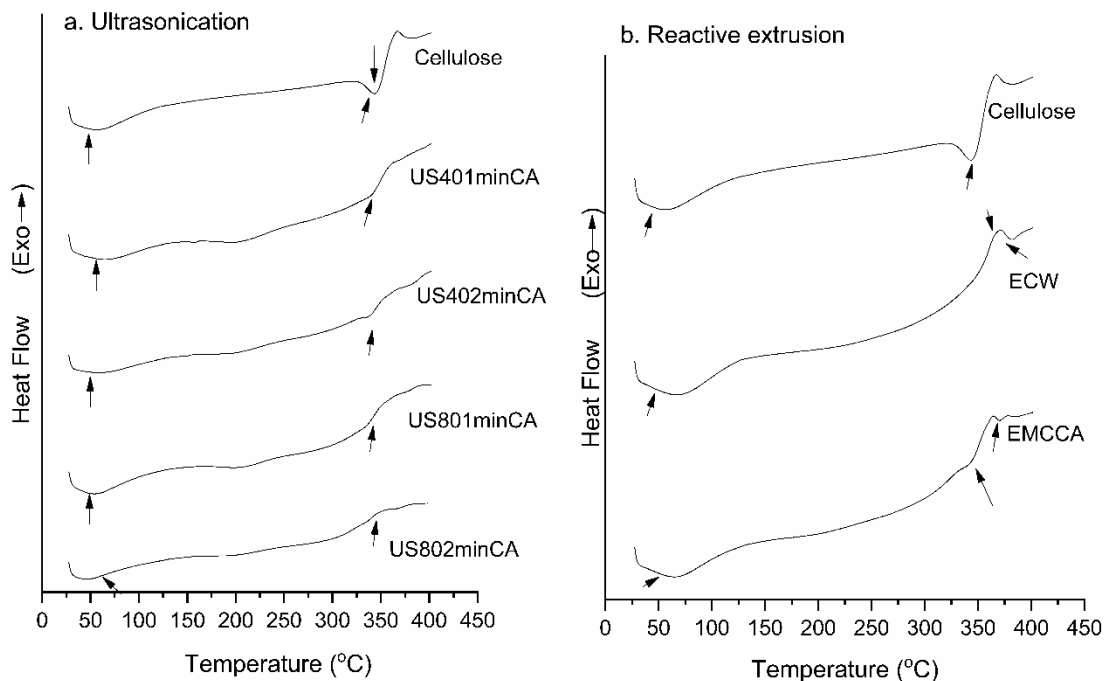
In Figure 4 it can be seen the DSC curves of cellulose and modified cellulose samples. For both groups of samples, small endothermic events can be observed between 20 and 70 °C associated with water loss, which was also observed by other authors (DEMITRI *et al.*, 2008).

For all samples, it can be observed small endothermic events between 315 and 345 °C, which can be associated with the thermal decomposition of

cellulose (Figure 4), as re-reported by other authors (MIRANDA *et al.*, 2013). For unmodified cellulose this peak presented higher intensity compared to modified samples, indicating higher thermal stability of modified samples, which is consistent with TGA results.

For all samples, it was observed the presence of small exothermic peaks around 350 °C, attributed mainly to exothermic reactions due to cellulose depolymerization. Other authors (RAY *et al.*, 2002; OROZCO *et al.*, 2014) also reported the same peaks in cellulosic-rich materials extracted from lignocellulosic residues.

Figure 4. DSC curves of cellulose and CA modified cellulose by (a) ultrasonication and (b) reactive extrusion



3.6 Scanning Electron Microscopy (SEM)

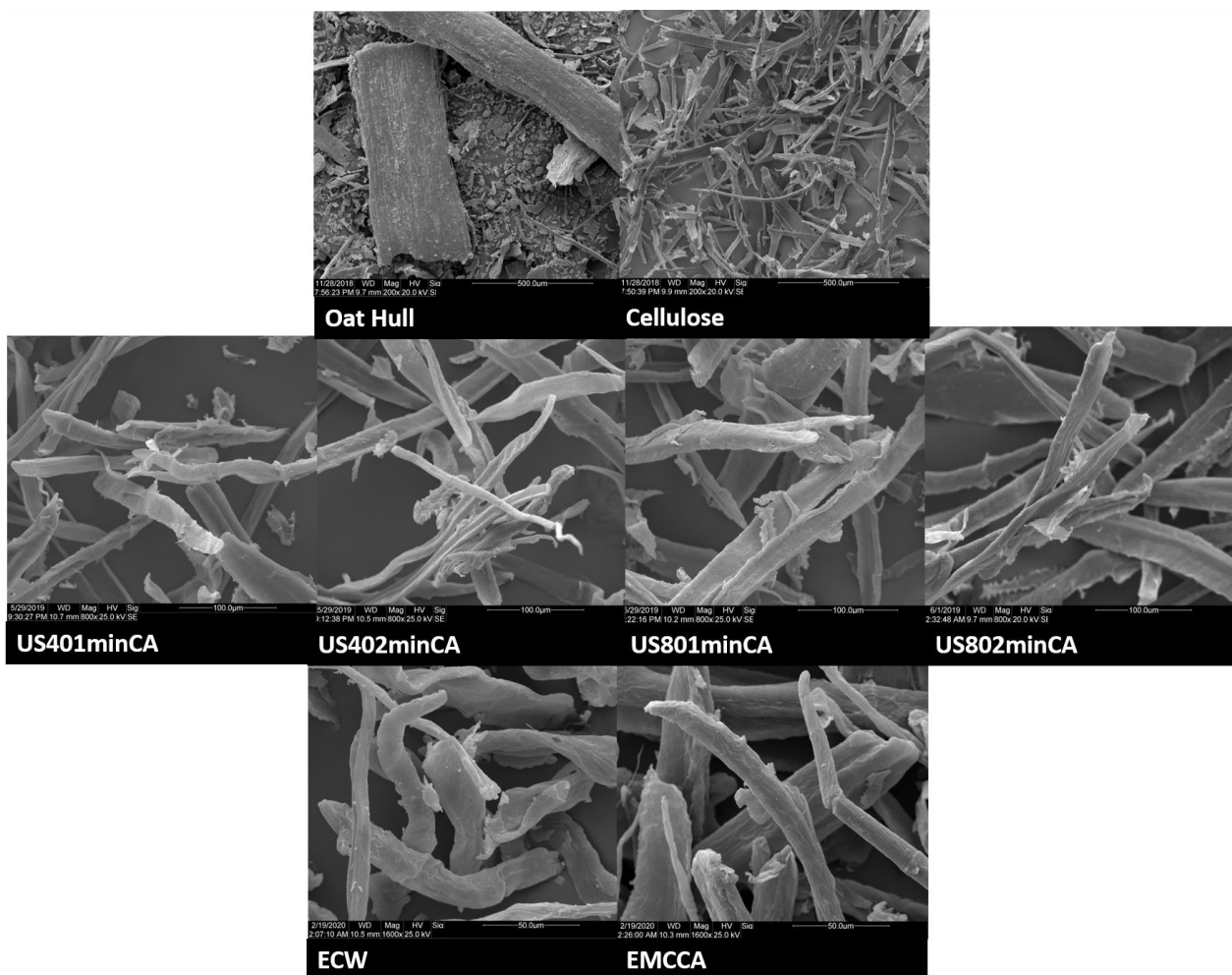
As observed in SEM micrography (Figure 5), raw oat hull presented a compact and uniform structure, a typical morphology of lignocellulosic materials, with

the fibers bundled with the nonfibrous components (hemicellulose and lignin) (Abraham et al., 2011).

After the removal of the outer layer composed of hemicellulose and lignin through the bleaching process with peracetic acid, cellulose showed a different morphology, due to the lignocellulosic complex being disrupted by the disintegration, resulting in long and individualized fibers of cellulose, agreeing with the results of other authors employing the same bleaching agent (DEBIAGI *et al.*, 2020; DEBIAGI *et al.*, 2021; AGU *et al.*, 2017; PASCHOAL *et al.*, 2015).

For both groups of samples esterified CA, individual fibers similar to unmodified cellulose were observed in the SEM micrographs, without visual differences between the different treatments used for modification (Figure 5).

Figure 5. SEM images of cellulose and CA modified cellulose by ultrasonication and reactive extrusion.

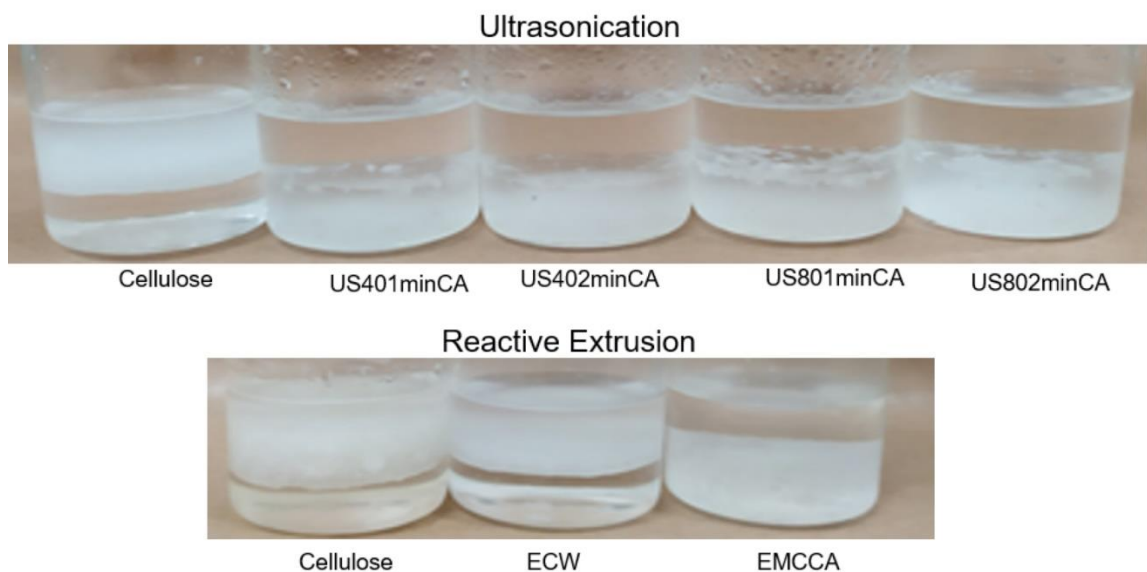


3.7 Wettability

Wettability results can illustrate the tendency of a solvent to spread out and make intimate contact with a surface of interest (HUBBE *et al.*, 2015) and the existence of polar and non-polar groups on the surface directly influences the wettability property (DA CONCEIÇÃO *et al.*, 2019).

As can be seen in Figure 6, the phenomenon of sample dispersion between a water/dichloromethane system showed a clear affinity of unmodified cellulose and ECW sample (control sample extruded in presence of water) for water (polar solvent), due to its hydrophilic character, totally contrary to the behavior of all samples modified with CA, which showed affinity to dichloromethane (non-polar solvent), showing the hygroscopic change suffered in cellulose by chemical modification, the new hydrophobic properties of the material being evident. According to Hubbe *et al.* (2015), it is evident that polar hydroxyl groups at cellulose surfaces play a major role in wettability, and the substitution of these polar groups by less polar groups can affect wettability (SEGAL *et al.*, 1959; FAN *et al.*, 2018). These results reinforced the data obtained by FTIR, which showed the introduction of CA in the cellulose structure.

Figure 6. Dispersions of cellulose and CA modified cellulose by ultrasonication and reactive extrusion in a water/dichloromethane system.



3.8 Water Absorption Capacity (WAC) and Oil Absorption Capacity (OAC)

WAC and OAC results are presented in Table 2. There were observed changes for both groups of samples modified by ultrasonication and reactive extrusion assisted processes. For all modified samples, WAC values ranged from 1.63 to 1.69 (g/g) and these values were significantly lower when compared to unmodified cellulose (9.38 g/g) and ECW (control extruded sample, 7.75 g/g). OAC increased by 2 or 3 times when compared to cellulose and ECW samples (Table 2).

Regarding to the differences between the two processes, it is possible to observe that there is a greater increase in hydrophobicity in the ultrasonicated samples. These results corroborate that the modified cellulose had its hydrophilic character altered by the decrease of free hydroxyl groups on the cellulose surface by reaction with CA. Adewuyi and Pereira [46] modified cellulose with suberic acid and reported that the improved hydrophobicity of modified samples can be demonstrated by the reduction in WAC and increasing in the OAC.

Table 2. Water and oil absorption capacities of cellulose and modified cellulose by ultrasonication and reactive extrusion.

Sample	WAC (g / g)	OAC (g / g)
Cellulose	9.38 ± 0,01 ^a	1.80 ± 0.01 ^c
SMCA401mCA	1.69 ± 0,01 ^b	6.78 ± 0,30 ^{ab}
SMCA402mCA	1.69 ± 0,01 ^b	6.73 ± 0,30 ^b
SMCA801mCA	1.69 ± 0,01 ^b	6.59 ± 0.04 ^b
SMCA802mCA	1.71 ± 0,01 ^b	7.31 ± 0.12 ^a
ECW	7.75 ± 0,01 ^b	2.04 ± 0,50 ^b
EMCCA	1.63 ± 0,01 ^c	4.57 ± 0,32 ^a

^{a,b,c} Different letters in the same column indicate significant differences ($p \leq 0,05$) between means (Tukey's test)

3.9 Moisture sorption isotherms

Moisture sorption isotherms and parameters of the GAB model are shown in Figure 7 and Table 3, respectively. Modified samples show similar patterns, with a practically linear increase in the moisture content due to the adsorption of water molecules that are partially bound (SOTHORNVIT; KROCHTA, 2005).

Figure 7. Moisture sorption isotherms of cellulose and modified cellulose by ultrasonication and reactive extrusion. Lines are derived from GAB models.

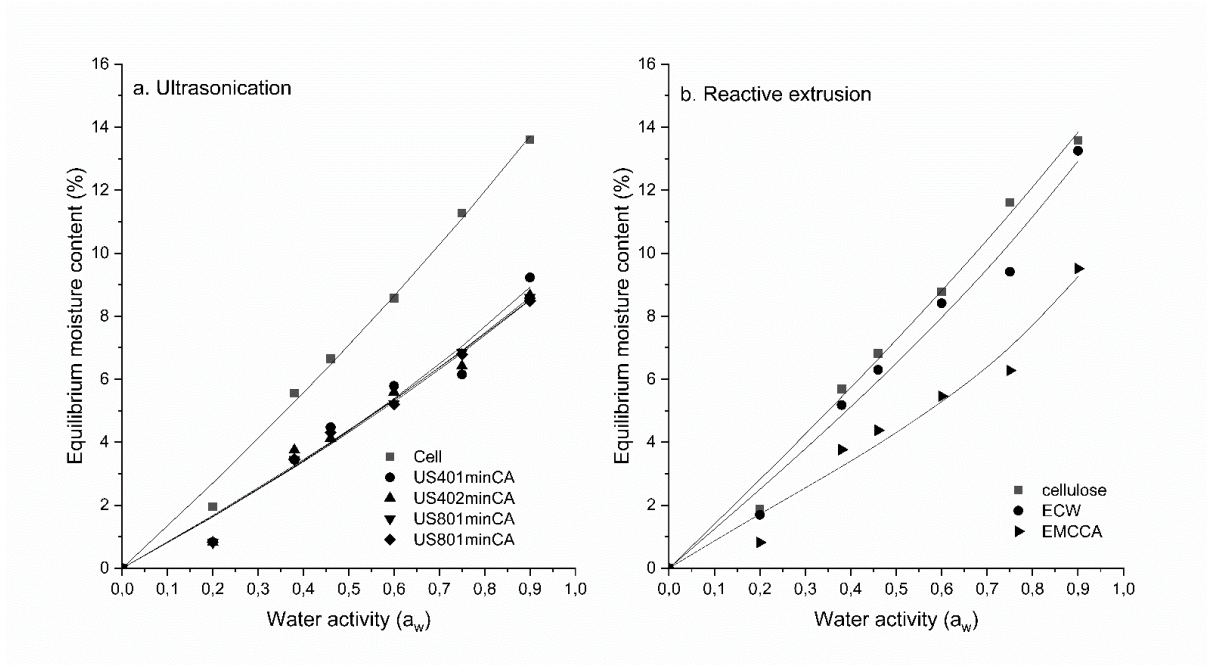


Table 3. GAB model parameters of cellulose and cellulose samples modified by ultrasonication and reactive extrusion.

Sample	m_0	C	K	r^2
Cellulose	39.19	1.44	0.23	0.99
SMCA401mCA	11.78	1.71	0.40	0.98
SMCA402mCA	20.42	1.53	0.26	0.98
SMCA801mCA	16.86	1.54	0.31	0.98
SMCA802mCA	19.11	1.47	0.28	0.98
ECW	16.67	1.92	0.39	0.99
EMCCA	5.68	2.68	0.55	0.98

$M = m_0CKa_w / (1 - Ka_w) (1 - Ka_w + CKa_w)$, where M is the equilibrium moisture content at a water activity (a_w), m_0 is the monolayer value (g water/100 solids), and C and K are the constants.

The monolayer value (m_0) can be defined as the limit of the model between chained water and free water, being an indicator of the maximum amount of water that can be adsorbed in a single layer per gram of dry matter. Both modification processes showed similar behaviors in relation to the m_0 (Table 3), with the higher value obtained for cellulose sample. The EMCCA sample showed the lowest m_0 value (5.68 g water / 100 g solids) followed by SMCA401minCA sample (11.78 g water / 100 g solids). These results indicated a change in the adsorption properties of cellulose by reaction with CA.

4. CONCLUSION

Samples of modified cellulose with increased hydrophobicity were obtained by esterification with citric acid using ultrasonication and assisted extrusion processes. FTIR and wettability confirmed the modification of the material for all conditions tested, with the appearance of a new band at 1735 cm^{-1} and the dispersion of the modified material for the nonpolar solvent, respectively. All modified samples showed reduced water absorption capacity with increased oil absorption, and all samples showed greater affinity for low polar solvents.

Ultrasonication and reactive extrusion were effective in obtainment of esterified cellulose with increased hydrophobicity, with advantages for reducing the amount of effluents produced with conventional techniques and lower reaction times.

Acknowledgements

The authors would like to thank the Spectroscopy Laboratory at the Universidade Estadual de Londrina (SPEC-UEL-CT INFRA 2009-01.10.0534.01). Authors would like to thanks also to UEL facilities at Multiuser Laboratories Center (CMLP-UEL FINEP) where X-ray, TGA/DTGA/DSC, FT-IR and Microscopy analysis where carried out.

REFERENCES

- 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. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.06.034>
- ADEWUYI, A.; PEREIRA, F.V. Surface modification of cellulose isolated from *Sesamun indicum* underutilized seed: A means of enhancing cellulose hydrophobicity. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, v. 2, n. 3, p. 326-332, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.isamd.2017.07.007>
- AGU, O.S.; TABIL, L.G.; DUMONCEAUX, T. Microwave-Assisted Alkali Pre-Treatment, Densification and Enzymatic Saccharification of Canola Straw and Oat Hull. **Bioengineering**, v. 4 n. 2, p. 25, 2017. <https://doi.org/10.3390/bioengineering4020025>
- BAROULAKI, I.; MERGOS, J.A.; PAPPA, G.; TARANTILI, P.A.; ECONOMIDES, D.; MAGOULAS, K.; DERVOS, C.T. Performance of polyolefin composites containing recycled paper fibers. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 17, n. 11–12, p. 954–966, 2006. <https://doi.org/10.1002/pat.827>
- BHANDARI, P.N.; JONES, D.D.; HANNA, M.A. Carboxymethylation of cellulose using reactive extrusion. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 3, p. 2246-2254, 2012, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.10.056>
- BIZOT, H. Using the GAB model to construct sorption isotherms. In: JOWITT, R., ESCHER, F., HALLISTROM, B., MEFFERT, H.F.T., SPIESS, W.E.L., VOS, G. (Eds.), **Physical Properties of Foods**. Applied Science Publishers, London, 1984, p. 27-41.
- CARLBORN, K.; MATUANA, L.M. Functionalization of wood particles through a reactive extrusion process. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 101, p. 3131-3142, 2006. <https://doi.org/10.1002/app.22577>
- CHEN, H.; LIU, J.; CHANG, X.; CHEN, D.; XUE, Y.; LIU, P.; LIN, H.; HAN, S.A review on the pretreatment of lignocellulose for high-value chemicals. **Fuel Processing Technology**. v. 160, p. 196-206, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.12.007>
- COMA, V.; SEBTI, I.; PARDON, P.; PICHAVANT, F.H.; DESCHAMPS, A. Film properties from crosslinking of cellulosic derivatives with a polyfunctional carboxylic acid, **Carbohydrate Polymers**, v. 51, n. 3, p. 265-271, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(02\)00191-1](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(02)00191-1)

DA CONCEIÇÃO, I.D.; DA SILVA, L.R.C.; ALVES, T.S.; E SILVA, H.S.; BARBOSA, R.; DE SOUSA, R.R.M. investigation of the wettability using contact angle measurements of green polyethylene flat films and expanded vermiculite clay treated by plasma. **Materials Research**, v.22, n. 1, 2019. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2018-0918>

DEBIAGI, F., FARIA-TISCHER, P.C.S., MALI, S. A Green approach based on reactive extrusion to produce nanofibrillated cellulose from oat hull. **Waste and Biomass Valorization**, 2020. <https://doi.org/10.1007/s12649-020-01025-1>

DEBIAGI, F.; FARIA-TISCHER, P.C.S.; MALI, S. Nanofibrillated cellulose obtained from soybean hull using simple and eco-friendly processes based on reactive extrusion. **Cellulose**, v. 27, p. 1975–1988, 2019. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02893-0>

DE CORATO, U.; DE BARI, I.; VIOLA, E.; PUGLIESE, M. Assessing the main opportunities of integrated biorefining from agro-bioenergy co/by-products and agroindustrial residues into high-value added products associated to some emerging markets: A review, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 88, p. 326-346, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.02.041>

DE CUADRO, P.; BELT, T.; KONTTURI, K.S.; REZA, M.; KONTTURI, E.; VUORINEN, T.; HUGHES, M. Cross-linking of cellulose and poly (ethylene glycol) with citric acid, **Reactive and Functional Polymers**, v. 90, p.21-24, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2015.03.007>

DEMITRI, C., DEL SOLE, R., SCALERA, F., SANNINO, A., VASAPOLLO, G., MAFFEZZOLI, A., AMBROSIO, L. AND NICOLAIS, L. Novel superabsorbent cellulose-based hydrogels crosslinked with citric acid. **Journal Applied Polymer Science**, v. 110, p. 2453-2460, 2008. <https://doi.org/10.1002/app.28660>

DONG, X.; DONG, Y.; JIANG, M.; WANG, L.; TONG, J.; ZHOU, J. Modification of microcrystalline cellulose by using soybean oil for Surface hydrophobization. **Industrial Crops and Products**, v. 46, p. 301–303, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.02.010>

EL SEOUD, O.A.; KOSTAG, M.; JEDVERT, K.; MALEK, N. I. cellulose regeneration and chemical recycling: closing the “cellulose gap” using environmentally benign solvents. **Macromolecular Materials and Engineering**, 1900832, 2020. <https://doi.org/10.1002/mame.201900832>

FAN, T.; QIAN, Q.; HOU, Z.; LUI, Y.; LU, M. Preparation of smart and reversible wettability cellulose fabrics for oil/water separation using a facile and economical method. **Carbohydrate Polymers**, V. 200, n. 15, p. 63-71, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.07.040>

FARIA-TISCHER, P.C.S.; RIBEIRO-VIANA, R.M.; TISCHER, C.A. Chapter 7 - Bio-based nanocomposites: Strategies for cellulose functionalization and tissue affinity studies **Materials for Biomedical Engineering - Biopolymer Fibers**, p. 205–244, 2019. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816872-1.00007-8>

FISCHER, W.J.; MAYR, M.; SPIRK, S.; REISHOFER, D.; JAGIELLO, L.A.; SCHMIEDT, R.; COLSON, J.; ZANKEL, A.; BAUER, W. Pulp fines characterization, sheet formation, and comparison to microfibrillated cellulose. **Polymer**, v. 9, p.366, 2017. <https://doi.org/10.3390/polym9080366>

FURLAN, L.G.; DUARTE, U.L.; MAULER, R.S. Avaliação das propriedades de compósitos de polipropileno reforçados com casca de aveia, **Química Nova**, v. 35, n. 8, p.1499-1501, 2012.

GE, H.; HUANG, H.L.; XU, M.; CHEN, Q. Cellulose/poly (ethylene imine) composites as eficiente and reusable adsorbents for heavy metal ions. **Cellulose**, v. 23, p. 2527–2537, 2016. <https://doi.org/10.1007/s10570-016-0973-3>

GHOSH, P.; GANGOPADHYAY, R. Photofunctionalization of cellulose and lignocellulose fibres using photoactive organic acids, **European Polymer Journal**, v. 36, n.3, p. 625-634, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(99\)00093-2](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(99)00093-2)

HE, X.; LUZI, F.; YANG, W.; XIAO, Z.; TORRE, L.; XIE, Y.; PUGLIA, D. Citric acid as green modifier for tuned hydrophobicity of surface modified cellulose and lignin nanoparticles. **ACS Sustainable Chemistry Engineering**, v.6, 9966-9978, 2018. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b01202>

HOKKANEN, S.; BHATNAGAR, A.; SILLANPAA, M. A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity, **Water Research**. v. 91, p. 156–173, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.01.008>

HUBBE, M.A.; GARDNER, D.J.; SHEN, W. Contact angle and wettability of cellulosic surfaces: A review of proposed mechanisms and test strategies. **Bioresources**, v.10, n.4, p. 8657-8749, 2015.

KAYA, M. Super absorbent, light, and highly flame retardant cellulose-based aerogel crosslinked with citric acid. **Journal of Applied Polymer Science**, p. 45315 (1-9), 2017. <https://doi.org/10.1002/app.45315>

KOSTAG, M.; GERICKE, M.; HEINZE, T.; EL SEOUD, O.A. Twenty-five years of cellulose chemistry: innovations in the dissolution of the biopolymer and its transformation into esters and ethers. **Cellulose**, v. 26, p.139–184, 2019. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-2198-0>

KU, H.; WANG, H.; PATTARACHAIYAKOOP, N.; TRADA, M. A review on the tensile properties of natural fiber reinforced polymer composites, **Composites Part B: Engineering**, v. 42, n. 4, p. 856-874, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2011.01.010>

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

MIHALY-COZMUTA, A.; PETER, A.; CRACIUN, G.; FALUP, A.; MIHALY-COZMUTA, L.; NICULA, C.; VULPOI, A.; BAIA, M. Preparation and characterization of active cellulose-based papers modified with TiO₂, Ag and zeolite nanocomposites for bread packaging application. **Cellulose**, v. 24, p. 3911–3928, 2017.

<https://doi.org/10.1007/s10570-017-1383-x>

MIRANDA, M.I.G.; BICA, C.I.D.; NACHTIGALL, S.M.B.; REHMAN, N.; ROSA, S.M.L. Kinetic thermal degradation study of maize straw and soybean hull celluloses by simultaneous DSC–TGA and MDSC techniques. **Thermochimica Acta**, v. 565, p. 65–71, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2013.04.012>

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

O'CONNELL, D.W.; BIRKINSHAW, C.; O'DWYER, T.F. Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: a review. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 15, p. 6709–6724, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.01.036>

OROZCO, R.S.; HERNÁNDEZ, P.B.; MORALES, G.R.; NÚÑEZ, F.U.; VILLAFUERTE, J.O.; LUGO, V.L.; RAMÍREZ, N.F.; DÍAZ, C.E.B.; VÁZQUEZ, P.C. Characterization of lignocellulosic fruit waste as an alternative feedstock for bioethanol production. **BioResources**, v. 9, n. 2, p. 1873–1885, 2014.

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

RAMIREZ, J.A.A.; FORTUNATI, E.; KENNY, J.M.; TORRE, L.; FORESTI, M.L. Simple citric acid-catalyzed surface esterification of cellulose nanocrystals, **Carbohydrate Polymers**, v.157, p. 1358–1364, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.11.008>.

RAY, D.; SARKAR, B.K.; BASAK, R.K.; RANA, A.K. Study of the thermal behavior of alkali-treated jute fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 12, p. 2594–2599, 2002. <https://doi.org/10.1002/app.10934>

ROCKLAND, L.B. Saturated salt solutions for static control of relative humidity between 5° and 40°C. **Analytical Chemistry**, v. 32, p. 1375–1376, 1960. <https://doi.org/10.1021/ac60166a055>

ROMEO, I.; OLIVITO, F.; TURSI, A.; ALGIERI, V.; BENEDUCI, A.; CHIDICHIMO, G. MAIUOLO, L.; SICILIA, E.; DE NINO, A. Totally green cellulose conversion into bio-oil and cellulose citrate using molten citric acid in an open system: synthesis, characterization and computational investigation of reaction mechanisms. **Journal the Royal Society of Chemistry**, v. 10, p. 34738–34751, 2020. <https://doi.org/10.1039/d0ra06542k>

SHEN, X.P.; SHAMSHINA, J.L.; BERTON, P.; GURAU, G.; ROGERS, R.D. Hydrogels based on cellulose and chitin: fabrication, properties, and applications. **Green Chemistry**, v. 18, p. 53–75, 2016. <https://doi.org/10.1039/c5gc02396c>

SOTHORNVIT, R.; KROCHTA, J.M. Plasticizers in edible films and coatings. Innovations in **Food Packaging**, 403–433, 2005. <https://doi.org/10.1016/B978-012311632-1/50055-3>

TANG, L.; HUANG, B.; LU, Q.; WANG, S.; OU, W.; LIN, W.; CHEN, X. Ultrasonication-assisted manufacture of cellulose nanocrystals esterified with acetic acid, **Bioresource Technology**, v. 127, p. 100-105, 2013. ISSN 0960-8524. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.09.133>

UDOETOK, I.A.; WILSON, L.D.; HEADLEY, J.V. Ultra-sonication assisted cross-linking of cellulose polymers, **Ultrasonics Sonochemistry**, v.42, p. 567-576, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.12.017>

VAIDYA, A.A.; GAUGLER, M.; SMITH, D.A. Green route to modification of wood waste, cellulose and hemicellulose using reactive extrusion, **Carbohydrate Polymers**, v. 136, p.1238-1250, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.10.033>

WANG, Y.; XIAOJIE, W.; XIE, Y.; ZHANG, K. Functional nanomaterials through esterification of cellulose: a review of chemistry and application. **Cellulose**. v. 25, p. 3703–3731, 2018. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1830-3>

ZHANG, Y.; LI, H.; LI, X.; GIBRIL, M.E.; YU, M. Chemical modification of cellulose by in situ reactive extrusion in ionic liquid. **Carbohydrate Polymers**, v. 99, p. 126-131, 2014. ISSN 0144-8617. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.07.084>.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Celulose obtida de casca de aveia foi modificada com óleos vegetais de soja, girassol e coco, em processo realizado via ultrassonicação, resultando em amostras esterificadas que apresentaram um aumento em sua hidrofobicidade. As diferentes condições operacionais empregadas na modificação ou diferentes fontes de óleo não afetaram as principais propriedades das amostras modificadas. Após a modificação, todas as amostras apresentaram maior afinidade por solvente não polar, e também maior capacidade de absorção de óleo e menor capacidade de absorção de água. As amostras modificadas quando armazenadas em diferentes condições de umidade relativa (20, 60 e 90% UR) adsorveram menores quantidades de água com menores taxas de adsorção.

Os processos assistidos por ultrassom empregados neste trabalho foram eficazes para modificação da celulose por esterificação com óleos vegetais, sendo uma estratégia ecologicamente correta e simples de obter celulose modificada sem o uso de reagentes sintéticos ou tóxicos.

A ultrassonicação e a extrusão reativa foram processos eficazes na obtenção de celulose esterificada com ácido cítrico, com vantagens na redução da quantidade de efluentes produzidos em comparação com as técnicas convencionais e menores tempos de reação. Foi possível obter-se amostras de celulose modificada com aumento da hidrofobicidade, redução da capacidade de absorção de água e aumento da capacidade de absorção de óleo das amostras.

PATENTE I

A Patente intitulada “*Processo de hidrofobização de celulose extraída de resíduos da agroindústria*” foi derivada dos dados experimentais apresentados no Artigo I, e foi depositada em 03 de março de 2020 no INPI – Instituto Nacional de Propriedade Intelectual.

03/03/2020 870200028854
15:49

29409161912271124

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

Número do Processo: BR 10 2020 004303 0

Dados do Depositante (71)

Depositante 1 de 1

Nome ou Razão Social: UNIVERSIDADE ESTADUAL DE LONDRINA

Tipo de Pessoa: Pessoa Jurídica

CPF/CNPJ: 78640489000153

Nacionalidade: Brasileira

Qualificação Jurídica: Instituição de Ensino e Pesquisa

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

Cidade: Londrina

Estado: PR

CEP: 86055-900

País: Brasil

Telefone: (043) 3371 5812

Fax: (043) 3371 5812

Email: aintecpi@uel.br

Dados do Pedido

Natureza Patente: 10 - Patente de Invenção (PI)

Título da Invenção ou Modelo de Utilidade (54): PROCESSO DE HIDROFOBIZAÇÃO DE CELULOSE EXTRAIDA DE RESÍDUOS DA AGROINDÚSTRIA

Resumo: A presente invenção descreve o processo de produção da celulose hidrofóbica a partir de resíduos da agroindústria, empregando-se como agentes de esterificação óleos vegetais de baixo custo, como por exemplo, os óleos de soja, girassol e coco, realizada através de método simples e rápido via ultrassonicação seguida de tratamento térmico, sem a geração de efluentes tóxicos pós-modificação.

Figura a publicar: FIG 3

Dados do Inventor (72)

Inventor 1 de 4

Nome: SUZANA MALI DE OLIVEIRA

CPF: 57998523115

Nacionalidade: Brasileira

Qualificação Física: Professor do ensino superior

Endereço: Rua João Huss, 199, AP - 602

Cidade: Londrina

Estado: PR

CEP: 86050-490

País: BRASIL

Telefone: (43) 337 15812

Fax:

Email:

Inventor 2 de 4

Nome: GINA ALEJANDRA GIL GIRALDO

CPF: 01293474932

Nacionalidade: Brasileira

Qualificação Física: Estudante de Pós Graduação

Endereço: Rua Augusto Guerino, 251

Cidade: Londrina

Estado: PR

CEP: 86057-240

País: BRASIL

Telefone: (43) 337 15812

Fax:

Email:

Inventor 3 de 4

Nome: JANAINA MANTOVAN

CPF: 33880113890

Nacionalidade: Brasileira

Qualificação Física: Estudante de Pós Graduação

Endereço: Rua Alagoas, 995, AP - 601

Cidade: Londrina

Estado: PR

CEP: 86010-520

País: BRASIL

Telefone: (43) 337 15812

Fax:

Email:

Inventor 4 de 4

Nome: BEATRIZ MARJORIE MARIM

CPF: 08612035937

Nacionalidade: Brasileira

Qualificação Física: Doutorando

Endereço: Rua Vinicius de Moraes, Apto 404 – Bloco C, nº 510

Cidade: Londrina

Estado: PR

CEP: 86057-000

País: BRASIL

Telefone: (43) 337 15812

Fax:

Email: aintecpi@uel.br

PATENTE II

A Patente intitulada “*Processo de extrusão reativa para esterificação da celulose com ácido cítrico*” foi derivada dos dados experimentais apresentados no Artigo II, e está em fase de depósito no INPI – Instituto Nacional de Propriedade Intelectual.

RESUMO

A presente invenção descreve um processo de produção de celulose extraída da casca de aveia e modificada por esterificação com ácido cítrico, por meio de extrusão reativa. Este processo constitui-se de forma simples e conveniente, contando com tempos de reação curtos, e fazendo com que a celulose modificada apresente menor capacidade de retenção de água e maior capacidade de retenção de óleo, podendo ser empregado nas indústrias de fármacos e cosméticos como agente espessante em formulações e como revestimento de comprimidos; de papel, celulose e embalagens como reforço para os materiais produzidos; de alimentos como emulsificante, espessante ou estabilizante na composição dos alimentos; e no tratamento de resíduos lipídicos, oriundos do derramamento de óleos/petróleo.