

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

SCHEILA BEATRIZ PAEZ

**EXTRAÇÃO DA FIBRA CELULÓSICA DE RESÍDUO DA COLHEITA DO MILHO
UTILIZANDO LÍQUIDOS IÔNICOS**

FRANCISCO BELTRÃO

2022

SCHEILA BEATRIZ PAEZ

**EXTRAÇÃO DA FIBRA CELULÓSICA DE RESÍDUO DA COLHEITA DO MILHO
UTILIZANDO LÍQUIDOS IÔNICOS**

Extraction of cellulosic fiber from the residue of corn harvest using ionic liquids

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentada como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientadora: Tania Maria Cassol

Coorientadora: Michele Di Domenico

FRANCISCO BELTRÃO

2022



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

Esta licença permite compartilhamento, remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, mesmo para fins comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es). Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

SCHEILA BEATRIZ PAEZ

**EXTRAÇÃO DA FIBRA CELULÓSICA DE RESÍDUO DA COLHEITA DO MILHO
UTILIZANDO LÍQUIDOS IÔNICOS**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação
apresentado como requisito para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Química da Universidade
Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Data de aprovação: 22 de junho de 2022

Tania Maria Cassol
Doutorado em Química
Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Câmpus Francisco Beltrão

Michele Di Domenico
Doutorado em Engenharia Química
Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Câmpus Francisco Beltrão

Irede Angela Lucini Dalmolin
Doutorado em Engenharia de Alimentos
Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Câmpus Francisco Beltrão

“A folha de aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso”

FRANCISCO BELTRÃO

2022

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus que tornou tudo isso possível.

A minha família que sempre esteve ao meu lado, pela compreensão, me apoiando durante todos esses anos, e me fortalecendo para que meu objetivo fosse alcançado.

A minha orientadora Professora Dr^a. Tania Maria Cassol, por aceitar orientar esse trabalho, pelo auxílio sempre que necessário ao longo de toda a trajetória.

A Professora Dr^a. Michele Di Domenico pela coorientação, pelo amparo com as análises e construção deste trabalho.

Ao meu colega Ivaldir José Tamagno Junior pelo auxílio prestado no decorrer dos procedimentos.

Ao Laboratório Multiusuário Central de Análises da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Pato Branco, pelas análises de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia no infravermelho realizadas.

RESUMO

A celulose consiste em um dos polímeros naturais mais abundantes do mundo e amplamente utilizado em diversas áreas, como em produtos farmacêuticos, aplicações na área da medicina veterinária, na área odontológica e médica. A principal fonte desse polímero é a madeira, oriunda de florestas plantadas de *Pinus spp* e *Eucalyptus spp*, levando anos para ser possível extrair celulose dessas fontes. Alguns resíduos agrícolas são constituídos basicamente de celulose, hemicelulose e lignina, caracterizados por biomassa lignocelulósica, entre eles, o resíduo da colheita do milho. Visando diminuir os impactos negativos ao ecossistema, a tecnologia verde teve origem no final do século 20, provocando mudanças nos processos de produção. Entre os alvos da tecnologia verde estão os solventes, pois desempenham um importante papel nos processos, buscando alternativas sustentáveis, como a utilização de líquidos iônicos. Diante disso, o presente trabalho tem o objetivo de extrair a fibra celulósica do resíduo da colheita do milho, pouco explorado e de fácil acesso, utilizando o líquido iônico hidrogenossulfato de trietilamônio, unindo os princípios da tecnologia verde. Afim de alcançar o objetivo, a caracterização química do resíduo foi realizada, assim como a síntese do líquido iônico. Diferentes condições de extração foram testadas, variando o tempo de extração, com e sem etapa de branqueamento alcalino, avaliando-se em qual condição a fibra extraída alcançou maior rendimento e pureza, realizando análise de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de infravermelho. Dentre as condições estudadas, foi possível obter um rendimento total máximo de 55,47% na extração da fibra celulósica, e verificar que o produto da extração não atingiu elevado grau de pureza em relação à fibra celulósica desejada.

Palavras-chave: celulose; líquidos iônicos; alternativas sustentáveis; extração.

ABSTRACT

Cellulose is one of the most abundant natural polymers in the world and is widely used in several areas, such as pharmaceuticals, veterinary, dental and medical applications. The main source of this polymer is wood, from cultivated forests of *Pinus spp* and *Eucalyptus spp*, taking years to extract cellulose from these sources. Some agricultural residues are basically constituted of cellulose, hemicellulose and lignin, characterized by lignocellulosic biomass, including the residue of corn harvest. In order to reduce harm on the ecosystems, green technology was born in the late 20th century, bringing changes to production processes. Among the targets of green technologies are the solvents, as they play an important role in processes, seeking sustainable options such as the use of ionic liquids. Therefore, the present study aims to extract the cellulosic fiber from the residue of corn harvest, which is easily found and not so explored, using the ionic liquid triethylammonium hydrogen sulfate, based on the principles of green technology. In order to achieve the objective, the chemical characterization of the residue was carried out, as well as the synthesis of the ionic liquid. Different extraction conditions were tested, varying the extraction time, with and without the alkaline bleaching step, in order to evaluate in which condition the extracted fiber reached higher yield and purity, performing Scanning Electron Microscopy and Infrared Spectroscopy analysis. Among the conditions studied, it was possible to achieve a maximum total yield of 55.47% in the extraction of cellulosic fiber, and verify that the extraction product did not reach a high degree of purity related to the desired cellulosic fiber.

Keywords: cellulose; ionic liquids; sustainable alternatives; extraction.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Conversão da molécula de glicose	15
Figura 2 - Fórmula estrutural da celulose	16
Figura 3 - Evolução brasileira na produção de milho	17
Figura 4 - Seções modulares de um líquido iônico.....	18
Figura 5 - Classificação estrutural dos LIs	19
Quadro 1 - Líquidos iônicos para dissolução de celulose	21
Figura 6 - Fluxograma detalhado dos procedimentos metodológicos do estudo	23
Figura 7 - Aparato para análise de extrativos em extrator Soxhlet.....	25
Figura 8 - Amostras da solução filtrada diluídas em triplicata para análise de lignina solúvel	27
Figura 9 - Aparato para análise de holocelulose do resíduo bruto	28
Figura 10 - Resíduo bruto utilizado nas etapas de extração da fibra celulósica.....	29
Figura 11 - Aparato para extração da fibra.....	30
Figura 12 - Análise de MEV obtidas para a amostra a) do produto de extração 1 em aproximação de 250X b) do produto da extração 2 em aproximação de 250X c) do produto da extração 3 em aproximação de 200X d) do produto da extração 4 em aproximação de 100X	37
Figura 13 - Análise de MEV obtidas na amostra sem a etapa de branqueamento a) da extração 1 em aproximação de 100X b) da extração 2 em aproximação de 30X	38
Figura 14 - Espectros de infravermelho em comprimento de onda de 500 a 4000 cm ⁻¹ resultantes das extrações 1, 2, 3 e 4.....	39
Figura 15 - Espectros de infravermelho de celulose comercial para comparação	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição comum de alguns resíduos agrícolas	18
Tabela 2 -Dados de massa do resíduo, do balão inicial, do balão + extrativo, e teor de extrativos	33
Tabela 3 - Dados de massa do resíduo, do papel inicial, do papel + lignina insolúvel, e % lignina insolúvel	34
Tabela 4 - Dados de absorvância para 215 nm e 280 nm, fator de diluição, e teor de lignina solúvel.....	34
Tabela 5 - Dados de massa do resíduo, do papel inicial, do papel + holocelulose, e % holocelulose	35
Tabela 6 - Dados de massa do resíduo inicial, do papel inicial, do papel + alfacelulose, e % alfacelulose	35
Tabela 7 - Rendimento das extrações da fibra celulósica	36
Tabela 8 - Picos de espectro da celulose.....	40

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

COEXP	Coordenação de Estação Experimental
FT-IR	Espectroscopia no infravermelho
LI	Líquido iônico
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
RCM	Resíduo da colheita do milho
rpm	Rotações por minuto
TAPPI	Technical Association of Pulp and Paper Industry
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná

LISTA DE SÍMBOLOS

CH_3COOH	Ácido Acético
H_2SO_4	Ácido Sulfúrico
NaClO_2	Clorito de sódio
g	Gramas
[TEA][HSO ₄]	Hidrogenossulfato de Trietilamônio
NaOH	Hidróxido de sódio
h	Horas
μm	Micrômetro
mg	Miligramas
mL	Mililitro
mm	Milímetros
min	Minutos
nm	Nanômetros
H_2O_2	Peróxido de hidrogênio
T	Temperatura

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS	14
2.1	Objetivo geral	14
2.2	Objetivos específicos	14
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
3.1	Celulose	15
3.1.1	Fibra Curta	16
3.1.2	Fibra Longa	17
3.2	Resíduo agroindustrial do <i>Zea mays</i>	17
3.3	Líquidos iônicos	18
3.4	Dissolução de celulose utilizando líquidos iônicos	20
3.5	Extração	21
3.5.1	Extração Sólido-líquido	22
4	PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS	23
4.1	Coleta e preparo da amostra	24
4.2	Caracterização da biomassa	24
4.2.1	Extrativos	24
4.2.2	Lignina	25
4.2.3	Holocelulose	27
4.2.4	Alfacelulose	28
4.2.5	Hemicelulose	29
4.3	Síntese Hidrogenossulfato de Trietilamônio	29
4.4	Extração da Fibra celulósica	29
4.4.1	Extração 1	30
4.4.2	Extração 2	30
4.4.3	Extração 3 com branqueamento alcalino	31
4.4.4	Extração 4 com branqueamento alcalino	31
4.5	Rendimento	31
4.6	Microscopia Eletrônica de Varredura	31
4.7	Espectroscopia no Infravermelho	32
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	33

5.1	Caracterização	33
5.1.1	Extrativos	33
5.1.2	Lignina	33
5.1.2.1	<u>Lignina insolúvel</u>	33
5.1.2.2	<u>Lignina solúvel</u>	34
5.1.3	Holocelulose	34
5.1.4	Alfacelulose	35
5.1.5	Hemicelulose	35
5.2	Extração da fibra celulósica	35
5.2.1	Rendimento	35
5.2.2	Microscopia Eletrônica de Varredura	36
5.2.3	Espectroscopia no Infravermelho	38
6	CONCLUSÃO	42
	REFERÊNCIAS	43

1 INTRODUÇÃO

A celulose é um dos polímeros naturais mais abundantes do mundo. A indústria de papel traz sua principal aplicação, consumindo cerca de 95% da produção global desse polímero, enquanto o restante da produção é utilizado, em especial, na indústria química como celulose solúvel, apresentando um maior grau de pureza (BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL, 2014).

No Brasil, um dos segmentos que mais cresce é o de celulose, considerado um dos ramos que mais investe em tecnologias, tanto para novas plantas industriais, quanto para modernização das já existentes. Portanto, essa área de estudo vem despertando cada vez mais interesse, a fim de obter esse polímero a partir de estratégias inovadoras.

A principal fonte de celulose é a madeira, em especial oriunda de florestas plantadas de *Pinus spp* e *Eucalyptus spp*. Mas essa fibra pode ser obtida de diversas fontes além das árvores, como algodão, linho, bambu, a partir de bactérias, e de alguns resíduos como o da colheita do milho. O milho é um dos cereais mais produzidos no país, logo, um dos mais importantes. Uma produção elevada desse cereal vem acompanhada de uma grande quantidade de resíduo agrícola.

O aproveitamento de recursos naturais também vem sendo alvo de estudos atualmente, tendo em vista a exploração de resíduos em busca de produtos satisfatórios para o mercado industrial.

Entre os carboidratos mais numerosos na natureza, estão a celulose e a hemicelulose. Essas formas de carboidratos representam um potencial de reserva para produtos de interesse comercial e constituem cerca de 70% do peso seco de todos os resíduos agrícolas, como aqueles resultantes do processamento de maçã, laranja e abacaxi, e da industrialização de cereais como milho, arroz, trigo, soja e cana-de-açúcar (FUNDAÇÃO DE AMPARO À PESQUISA DO ESTADO DE SÃO PAULO, 1998).

Visando diminuir os impactos ambientais e geração de resíduos industriais, a tecnologia verde teve sua origem no final do século 20, mobilizando mudanças relacionadas a alternativas sustentáveis, inclusive nos processos de produção, dando preferência à utilização de materiais e técnicas de menor efeito ao ecossistema (FUNDAÇÃO INSTITUTO DE ADMINISTRAÇÃO, 2021).

Os solventes desempenham um papel de extrema importância na grande maioria dos processos, e por esse fato são alvo na aplicação da tecnologia verde. A capacidade de alguns solventes de atuar garantindo os princípios dessa tecnologia sustentável foram investigados. Entre eles estão os fluidos supercríticos, líquidos iônicos e solventes eutéticos profundos, os chamados solventes verdes, sendo testados em diversas aplicações, como por exemplo, em processos de extração de produtos químicos de plantas: descafeinação do café e óleos essenciais (CHOI; VERPOORTE, 2019).

A extração consiste em uma operação unitária onde ocorre a retirada do composto de interesse a partir de algum material ou meio rico nesse composto. Essa remoção torna-se possível devido à propriedade que define a afinidade química das substâncias: a solubilidade. O processo de extração pode ser classificado em extração líquido-líquido, extração sólido-líquido e extração supercrítica (MATOS, 2015).

A partir da operação unitária de extração, nesse caso, do tipo sólido-líquido, foi desenvolvido o presente estudo com o objetivo de obter a fibra celulósica utilizando uma fonte renovável como matéria-prima, o resíduo da colheita do milho. Para tanto, este resíduo foi submetido à ação de um líquido iônico, o hidrogenossulfato de trietilamônio, sob diferentes condições de extração, considerando que o solvente é capaz de solubilizar biomassa, devido ao caráter fortemente polar, facilitando a quebra do material lignocelulósico, avaliando o potencial da fibra extraída.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar o desempenho na obtenção da fibra celulósica do resíduo da colheita do milho em escala de laboratório, a partir da extração sólido-líquido utilizando líquido iônico.

2.2 Objetivos específicos

Como objetivos específicos podem ser citados:

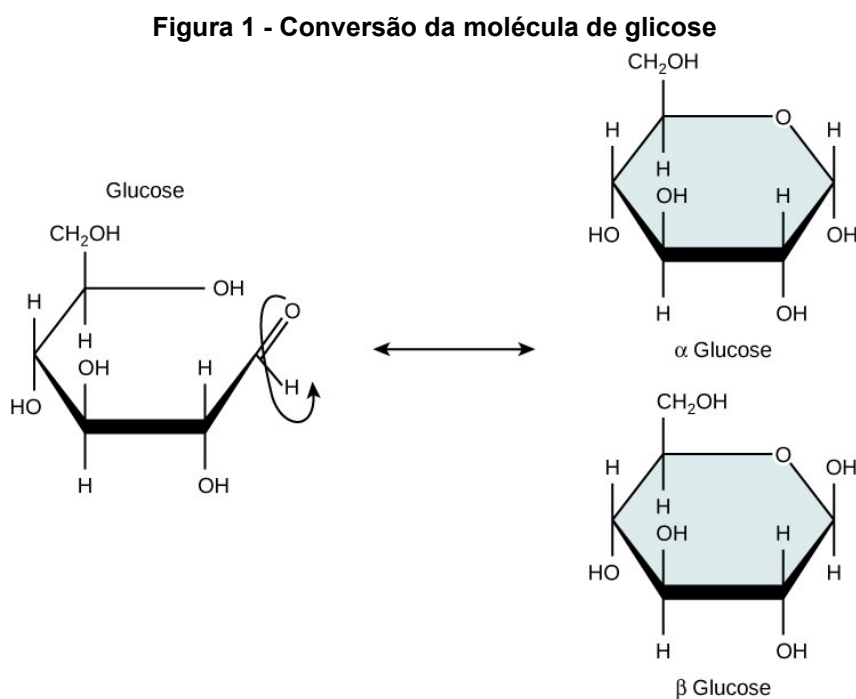
- Caracterizar o resíduo da colheita do milho por meio de análise química (celulose, hemicelulose, lignina e extrativos);
- Realizar a extração da fibra celulósica utilizando o líquido iônico em diferentes intervalos de tempo, durante 1 h e 2 h;
- Realizar a extração da fibra celulósica utilizando o líquido iônico durante 1 h e 2 h, incluindo etapa de branqueamento alcalino;
- Avaliar a estrutura obtida nas extrações pela análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia no infravermelho (FT-IR), comparando com a estrutura da fibra de celulose, determinando a extração mais eficiente.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Celulose

Os materiais lignocelulósicos, também conhecidos por biomassa lignocelulósica, são constituídos por basicamente três polímeros naturais: a celulose, a hemicelulose e a lignina. A madeira é um material lignocelulósico, considerada a fonte de produtos derivados da fibra de celulose mais explorada (TOLENTINO, 2015).

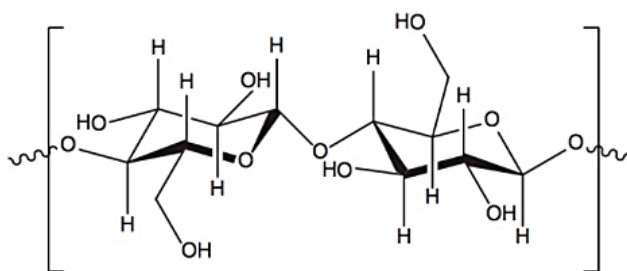
A celulose é formada por repetidas unidades de glicose, que é um carboidrato encontrado facilmente na natureza, classificada como monossacarídeo. A partir da união das moléculas desse açúcar, que se baseia na condensação da molécula de água através do arranjo dos grupos H e – OH (BHAT, 2019), formam-se os polissacarídeos, que consistem em polímeros naturais. Os polissacarídeos podem combinar-se durante a formação de sua molécula em forma de anel, em duas configurações: α e β (Figura 1). Quando a hidroxila (OH) está ligada na parte inferior do anel, configura a α -glicose que produz o amido e glicogênio, e quando está ligada na parte superior do anel, constitui unidades de β -glicose, originando a celulose (FOGAÇA, 2021).



Fonte: Adaptado de Clark; Douglas; Choi (2018)

A estrutura molecular da celulose é oriunda por, no mínimo, 10.000 unidades de β -glicose, com fórmula molecular empírica $(C_6H_{10}O_5)_n$ e fórmula estrutural apresentada na Figura 2, caracterizando um polímero natural de cadeia longa com estrutura fibrosa, úmida e rígida, formando as fibras que constituem a parede celular de todas as plantas (FOGAÇA, 2021).

Figura 2 - Fórmula estrutural da celulose



Fonte: Tolentino (2015)

As fibras naturais são constituídas de regiões cristalinas e regiões amorfas, intercaladas ao longo da fibra resultando em diferenças nas propriedades da celulose. Assim, garante elevada rigidez e a fase cristalina apresenta ligações cruzadas de hidrogênio (TOLENTINO, 2015), tornando a fibra insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos (SONESSO, 2011). Enquanto isso, a fase amorfa é capaz de absorver moléculas de água, conferindo uma característica mais flexível (TOLENTINO, 2015).

As fibras originadas pela molécula de celulose podem ser classificadas em: fibra curta e fibra longa. Devido às diferentes propriedades físicas e químicas que as fibras apresentam, são utilizadas para diferentes processos, dependendo das características do produto que se deseja obter.

3.1.1 Fibra Curta

Proveniente em especial de *Eucalyptus spp*, a fibra curta possui um comprimento entre 0,5 e 2 mm. Entre as características dessa fibra estão a rigidez, baixa resistência, constituindo uma fibra mais dura. Esta é utilizada em diferentes tipos de papéis, conferindo maciez, absorção e opacidade, como: papel higiênico, guardanapos, papéis para escrever, para impressão e papéis especiais (MORAES, 2020).

3.1.2 Fibra Longa

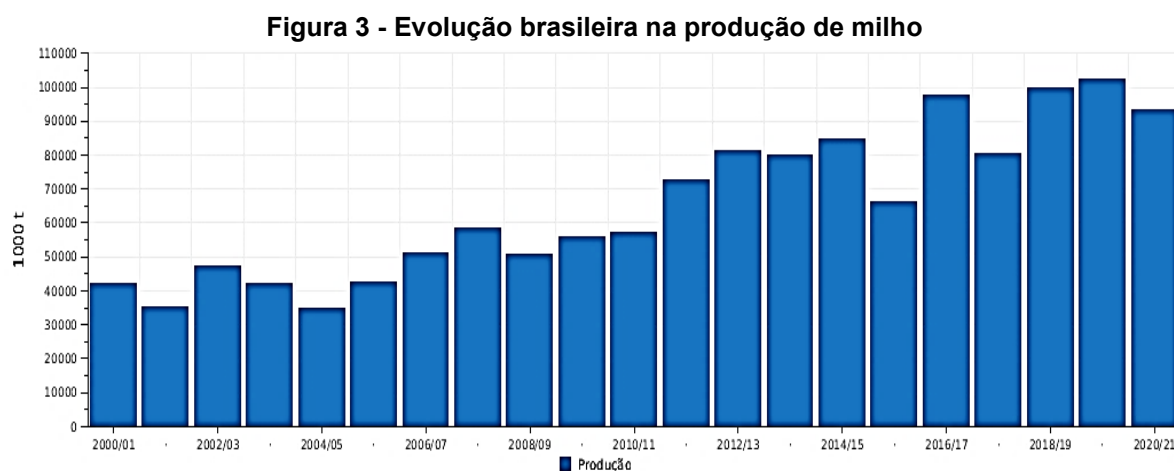
A fibra longa, que provém principalmente de florestas plantadas de espécies coníferas como o *Pinus spp*, apresenta características de elevada resistência, formando uma fibra mais mole. Garantindo resistência mecânica nos papéis em geral, seu comprimento pode variar entre 2 e 5 mm (MORAES, 2020).

Ao combinar as duas fibras de celulose, é possível obter produtos de qualidade elevada.

3.2 Resíduo agroindustrial do *Zea mays*

Os resíduos agrícolas oriundos da cultura do milho consistem em sabugo e colmo, folha e palha. Considerando uma produção média nacional de 4,31 toneladas de milho por hectare (t_{milho}/ha), produz-se cerca de 1,68 toneladas de biomassa (resíduo) por tonelada de milho (t_{Bbs}/t_{milho}) (EMPRESA DE PESQUISA ENEGÉTICA, 2014).

A produção do cereal *Zea mays* no Brasil apresenta uma evolução significativa nas últimas décadas, como mostra a Figura 3. O aumento da produção gera um aumento de resíduos oriundos da colheita desse cereal. Tratando-se de uma fonte de recurso renovável pouco reconhecida e produzida em praticamente todos os lugares do mundo, o resíduo da colheita do milho (RCM), como palha, sabugo, pontas de espigas e espigas rejeitadas, constitui um material lignocelulósico. Este subproduto da produção de milho, apresenta pequena variação em sua composição dependendo das modificações feitas na semente.



Fonte: Companhia Nacional de Abastecimento (2021)

Os resíduos gerados apresentam potencial para a obtenção da fibra celulósica, visto que é o componente em maior quantidade da biomassa, em relação à lignina e hemicelulose. A composição média de algumas biomassas lignocelulósicas, em base livre de cinzas, pode ser analisada na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição comum de alguns resíduos agrícolas

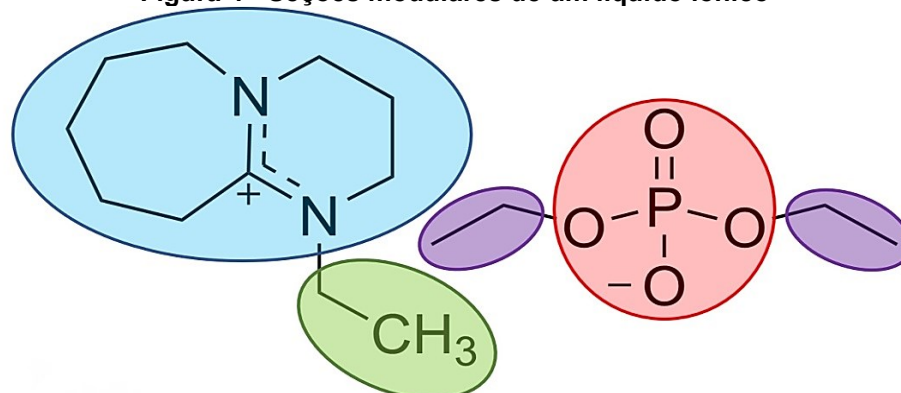
BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA	LIGNINA (%)	HEMICELULOSE (%)	CELULOSE (%)	UMIDADE (%)
Espiga de milho	3,3	38,3	29,8	6,8
Palha de milho	6,3	28,6	47,5	2,5
Palha de arroz	13,6	19,7	38,6	12,8
Palha de trigo	15-20	20-25	33-40	16
Resíduo de banana	14	14,8	13,2	89,1
Casca de café	9	7	43	15
Casca de abacaxi	-	11,7	19,8	92,2

Fonte: Adaptado de Rieland; Love (2020)

3.3 Líquidos iônicos

Uma das alternativas sustentáveis que minimizam os impactos ambientais gerados pelos processos químicos, originado com a tecnologia verde, são os líquidos iônicos (LIs). Os LIs, ou solventes verdes, como também são chamados, podem ser definidos como sais orgânicos fundidos que apresentam comportamento líquido a temperaturas baixas, inferiores a 100°C, composto unicamente de íons que ligam-se uns aos outros (CHOI; VERPOORTE, 2019). Um LI é formado por um núcleo catiônico, substituintes catiônicos, núcleo aniônico e substituintes aniônicos, como mostrado na Figura 4 (RIELAND; LOVE, 2020.)

Figura 4 - Seções modulares de um líquido iônico



NÚCLEO CATIÔNICO + SUBSTITUINTE CATIÔNICO + NÚCLEO ANIÔNICO + SUBSTITUINTE ANIÔNICO

Fonte: Adaptado de Rieland; Love (2020)

Os LIs apresentam diversas propriedades interessantes, determinadas pela combinação entre cátions e ânions, sendo algumas delas: ponto de fusão próximo da temperatura ambiente, baixa pressão de vapor, alta polaridade, não inflamável, estabilidade térmica e química, boa dissolução de materiais orgânicos, inorgânicos e de biomassa, variável miscibilidade em solventes inorgânicos e água (SONESSO, 2011). É possível alterar suas propriedades específicas através da escolha de cátions e ânions usados na síntese do solvente, pois existe um número enorme de combinações possíveis para os LIs, equivalente a 10^{18} (RAMOS *et al.*, 2013).

Os líquidos iônicos podem ser classificados em diversas categorias a partir da avaliação estrutural (SINGH; SAVOY, 2020), apresentada na Figura 5, que diferem entre si nas propriedades específicas, variando as etapas aplicadas na síntese.

Figura 5 - Classificação estrutural dos LIs



Fonte: Adaptado de Singh; Savoy (2020)

Para a síntese dos LIs, comumente, são necessárias duas etapas: a formação do cátion desejado e a troca do ânion para formar o produto de interesse. As impurezas geradas no solvente dependem diretamente da síntese aplicada, assim como o método de purificação do líquido iônico adequado (PINKERT *et al.*, 2009).

A escolha do LI resulta em um produto de elevado rendimento e minimização dos resíduos, pois ao final do processo, pode ser reciclado. Além disso, quando comparado com as reações utilizando os solventes orgânicos convencionais, ocorrem na maioria das vezes, mais rapidamente.

3.4 Dissolução de celulose utilizando líquidos iônicos

Dois dos princípios da tecnologia verde serão explorados ao combinar o uso de líquidos iônicos na extração da celulose: aplicação de solventes verdes e matérias-primas bio-renováveis (ZHU *et al.*, 2006). O uso de solventes verdes vem crescendo nas últimas décadas devido ao emprego do conceito dessa tecnologia. Entre elas, aplicações voltadas a biopolímeros de açúcares e carboidratos, como a dissolução de celulose de diferentes fontes.

Os solventes tradicionais das fibras de celulose, ácidos orgânicos, são bastante agressivos, podendo degradar a celulose, além de causarem um grande impacto ambiental. Novas rotas, utilizando solventes iônicos, surgiram visando a utilização desta nova geração de compostos químicos, com maior especificidade na dissolução de celulose amorfa, permitindo ainda a regeneração e reutilização do solvente no processo, minimizando o impacto ambiental (SONESSO, 2011, p. 29).

A grande quantidade de ligações de hidrogênio presentes nas unidades de celulose, faz com que o processo de dissolução da celulose em água e em solventes orgânicos convencionais seja dificultada. Portanto, vários solventes verdes foram identificados com grande potencial para solubilizar biomassa, por serem altamente polares devido as espécies de cátions orgânicos e ânions orgânicos ou inorgânicos presentes no LIs que auxiliam no rompimento do material lignocelulósico (BHAT *et al.*, 2019).

Celulose é dissolvida em um líquido iônico sem derivação, e é regenerada em uma variedade de formas estruturais sem requerer o uso de solventes orgânicos ou nocivos. A solubilidade da celulose e as propriedades da solução podem ser controladas pela seleção dos constituintes líquidos iônicos [...] (SONESSO, 2011, p. 46).

Os primeiros LIs que apresentaram capacidade de dissolução de celulose pura, foram os LIs à base de imidazólio (BHAT *et al.*, 2019). A partir daí, os estudos usando esses solventes avançaram e atualmente diversos LIs são capazes de realizar a dissolução. O Quadro 1 apresenta um resumo de alguns LIs usados nesse processo relatados na literatura.

Quadro 1 - Líquidos iônicos para dissolução de celulose

LÍQUIDO IÔNICO	ABREVIACÃO
Cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio	[EMIM][Cl]
Iodeto de 1-butil-3-metilimidazólio	[BMIM] [I]
Trifluormetanossulfonato de 1-butil-3-metilimidazólio	[BMIM] [OTf]
Acetato de 1-etil-3-metilimidazólio	[EMIM] [OAc]
Cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio	[BMIM] [Cl]
Diisopropiletilamônio	[DIPEA ⁺]
1-hexilpiridínio bis (trifluormetanossulfonil) amida	[HP _y][NTf ₂]

Fonte: Adaptado de Rieland; Love (2020)

No processo de dissolução da celulose, os cátions que apresentaram melhores resultados são baseados nos núcleos de metilimidazólio e metilpiridínio, com cadeias laterais alil-, etil- ou butil-, enquanto que os ânions favoráveis consistem em cloreto, acetato e formato (PINKERT *et al.*, 2009).

3.5 Extração

Extração é uma operação unitária amplamente usada com o objetivo de separar, extrair um composto da fase sólida ou líquida para um solvente. Basicamente, há um material rico no composto de interesse, ou seja, rico em soluto, colocado em contato com um solvente, que de acordo com as propriedades físicas, irá atrair o soluto do material para o solvente, promovendo a extração. A técnica de separação baseia-se na afinidade química entre o soluto e o solvente de extração.

Um fator decisivo na quantidade e qualidade de extrato alcançado, é a técnica de extração utilizada. Além do tempo disponível, a quantidade e o tipo da substância de interesse são determinantes na escolha da operação adequada. Considerando que o processo de extração acontece através do fenômeno difusivo, a troca de solvente e a agitação são critérios que interferem nos resultados quanto ao tempo necessário e à concentração extraída do princípio ativo (MATOS, 2015). Entre as aplicações dessa operação unitária, estão a obtenção de óleos de sementes, aromatizantes, cana-de-açúcar, e até mesmo nas coisas do dia-a-dia, como preparar um café ou um chá.

A operação unitária de extração é considerada uma etapa parcial, pois posteriormente é necessário aplicar operações adicionais, como centrifugação, evaporação, filtração, entre outras. Considerando o estado físico da mistura rica em soluto, a extração pode ser classificada basicamente em três tipos: líquido-líquido, extração supercrítica e sólido-líquido (MATOS, 2015).

Na extração líquido-líquido o soluto é transferido de uma fase líquida para outra, portanto, ocorre a mistura de dois líquidos de diferentes solubilidades: um fluido que atrairá o soluto e a mistura líquida que possui o soluto de interesse, comumente chamado de diluente. Considerada uma técnica de extração moderna, a extração supercrítica utiliza o solvente extrator na condição supercrítica para remoção do soluto com base na transferência de massa, operando com elevada seletividade. O fluido supercrítico usado, na maioria das vezes é o gás carbônico, devido as suas propriedades satisfatórias (MATOS, 2015).

3.5.1 Extração sólido-líquido

A dissolução de um material sólido é usada para separar os componentes presentes na fase sólida por meio de solventes (DOMINGUES, 2019).

A extração sólido-líquido, também conhecida como lixiviação ou percolação, consiste na separação de um ou mais componentes de uma mistura sólida através do uso de solvente líquido. O princípio é o mesmo da extração líquido-líquido, mas, nesse caso, o líquido extrator é colocado em contato com a mistura sólida, solubilizando o sólido de interesse (MATOS, 2015, p. 108).

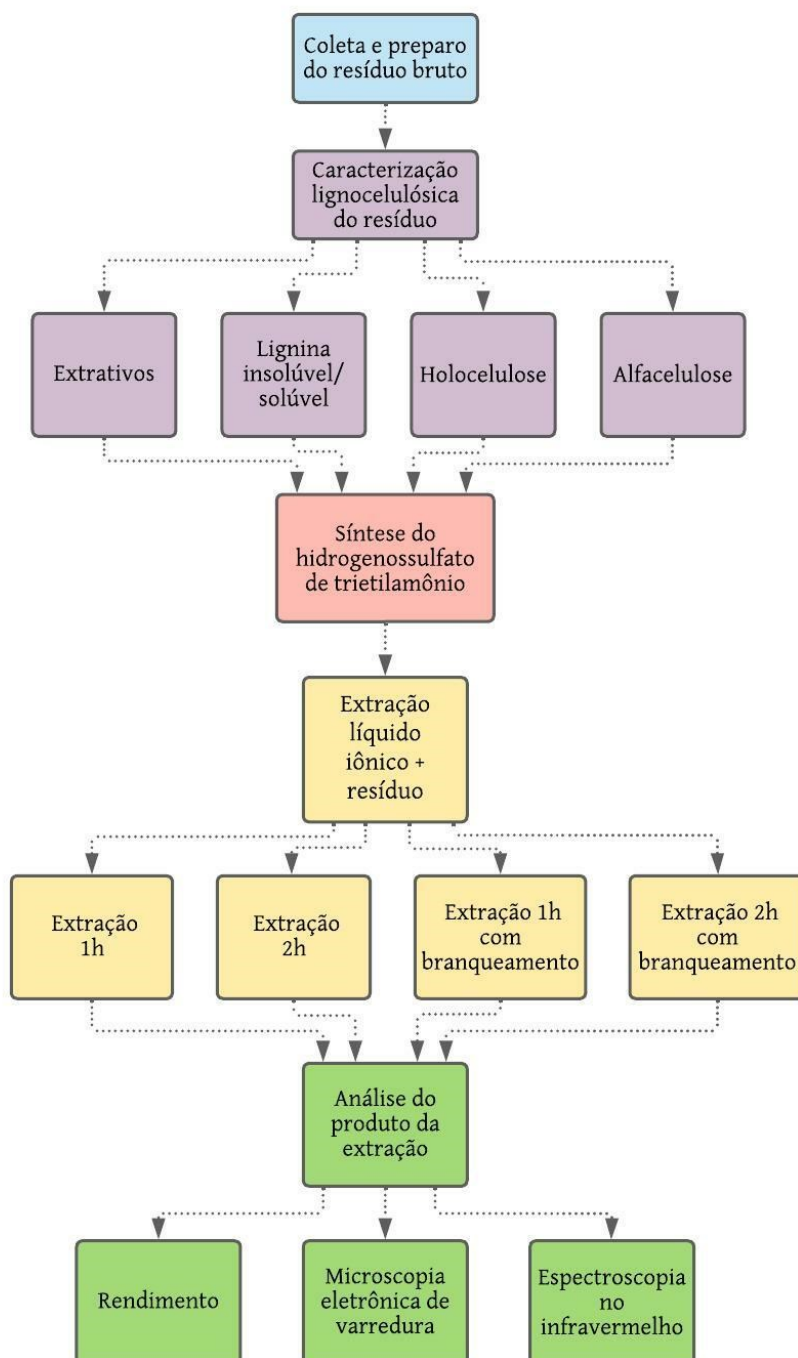
Inicialmente, é necessário fazer um tratamento adequado ao sólido, deixando-o em condições para o processo, como a secagem, moagem e peneiramento, que são técnicas que aumentam a área de contato entre o sólido e o solvente. Para realizar a extração sólido-líquido em escala de bancada, comumente é utilizado um recipiente de vidro, onde a mistura sólida é inserida, chamado de *Soxhlet*, conectado com um balão que contém o solvente extrator, apresentando uma alta eficiência no processo de extração. Ao final da operação, há dois meios: um meio líquido constituído pelo solvente e soluto solubilizado e um meio sólido, formado pelos resíduos da mistura sólida inicial.

Para garantir o alto rendimento do processo, as considerações de operação devem ser avaliadas em relação a avaliação da composição inicial, disponibilidade do soluto no sólido, permeabilidade do sólido, escolha do solvente e escolha do equipamento.

4 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

Os procedimentos metodológicos adotados no estudo são apresentados no fluxograma da Figura 6.

Figura 6 - Fluxograma detalhado dos procedimentos metodológicos do estudo



Fonte: Autoria própria (2022)

4.1 Coleta e preparo da amostra

O RCM utilizado na extração, originado em uma fazenda na cidade de Erechim/RS (-27.633402, -52.343638), pertence à safra 2019/2020. A primeira etapa de preparo do resíduo, foi a pré-secagem em estufa de circulação (SOLAB, SL 100/480, Brasil) durante 24 h a 105 °C, para assegurar a qualidade do mesmo. Na etapa seguinte, o resíduo foi submetido a moagem e peneiramento, usando peneiras padronizadas da série Tyler, padronizando o tamanho das partículas da amostra para um diâmetro de partícula inferior a 250 µm. Ao finalizar o preparo, o resíduo foi armazenado em recipientes fechados, na ausência de ar e luz (IDELBRANDO, 2021). O preparo do RCM foi realizado durante o estudo de Idelbrando, 2021.

4.2 Caracterização da biomassa

Para caracterizar a biomassa RCM, algumas análises químicas foram realizadas para determinar o teor percentual de extrativos, lignina, holocelulose, alfacelulose e hemicelulose. As análises de caracterização foram realizadas no laboratório de iniciação científica e no laboratório de química, localizados na COEXP da UTFPR, campus Francisco Beltrão.

4.2.1 Extrativos

A metodologia utilizada para determinação de extrativos do RCM segue a metodologia descrita pela norma TAPPI, 2007 (T 204 cm-97). A análise foi realizada utilizando bateria de aquecimento Sebelin e Extrator Soxhlet da marca CIENTEC (Figura 7), pesando cerca de 4,0 g do resíduo bruto com tamanho de partícula de 250 µm, em papel filtro, sendo adicionado com 150 mL de álcool etílico em balão de vidro ao extrator. Após iniciar o aquecimento com manta aquecedora a uma T acima da T de ebulição do solvente, de aproximadamente 100 °C, e conectado ao condensador, foram realizados 24 refluxos. Posteriormente, o balão contendo a mistura de solvente e extrativos do resíduo foi levado para o rotaevaporador a vácuo, acoplado ao banho de água, visando recuperar o solvente. Por fim, o balão foi seco em estufa durante 1 h a 105 °C.

Figura 7 - Aparato para análise de extrativos em extrator Soxhlet



Fonte: Autoria própria (2022)

O balão de vidro utilizado na análise foi pesado inicialmente e após a secagem para encontrar a massa de extrativos a partir da Equação 1, obtendo a porcentagem de extrativos do resíduo. A análise foi realizada em triplicada para reduzir o desvio-padrão e calcular a média dos resultados.

$$\text{Teor de Extrativos} = \left[\frac{m_{\text{balão+extrativos}} - m_{\text{balão inicial}}}{m_{\text{resíduo inicial}}} \right] \times 100 \quad (1)$$

4.2.2 Lignina

Para quantificar a lignina insolúvel presente no resíduo bruto, a metodologia utilizada segue a norma TAPPI, 2006 (T 222 om-02). A biomassa oriunda da análise de extrativos, ou seja, o resíduo livre de extrativos, foi utilizado para quantificar a

lignina presente no resíduo. Inicialmente, 300 mg do resíduo foi pesado e transferido para tudo de ensaio, adicionando-se 3 mL de H₂SO₄ 72% para que uma pré-hidrólise ácida fosse realizada, submetendo a mistura ao banho termostático a 30 °C durante 1 h, sendo conduzida em triplicata. Posteriormente, a mistura foi transferida juntamente com 84 mL de água destilada para um frasco de autoclave, onde a concentração de H₂SO₄ passou a ser 3%, permanecendo em autoclave por 30 min.

A etapa subsequente foi a filtração a vácuo da mistura, sendo possível estimar a lignina insolúvel e a lignina solúvel do resíduo. Pesando o papel filtro utilizado, antes da filtração, secando o mesmo em estufa e pesando novamente, foi possível quantificar a lignina insolúvel do resíduo com base na Equação 2.

Para obter a lignina solúvel a partir da Equação 3, foi realizada a leitura de absorbância da solução filtrada em espectrofotômetro UV-VIS da marca Even, para dois comprimentos de onda, 215 nm e 280 nm. Para que os resultados de absorbância estivessem dentro dos limites do equipamento, foi necessário diluir a solução filtrada (Figura 8), devido a elevada concentração de lignina no resíduo, realizando uma diluição de 4 vezes com água destilada. A análise foi realizada em triplicata da solução filtrada, e a leitura de absorbância das três amostras também foi conduzida em triplicata para obter a média entre os ensaios, garantindo maior precisão dos resultados.

$$\text{Teor de Lignina Insolúvel} = \frac{m_{\text{papel+lignina insolúvel}} - m_{\text{papel inicial}}}{m_{\text{amostra inicial}}} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{Teor de Lignina Solúvel} = \frac{(4,538 \times Abs_{215}) - Abs_{280}}{300 \times P} \times 100 \quad (3)$$

P: fator de diluição

Figura 8 - Amostras da solução filtrada diluídas em triplicata para análise de lignina solúvel



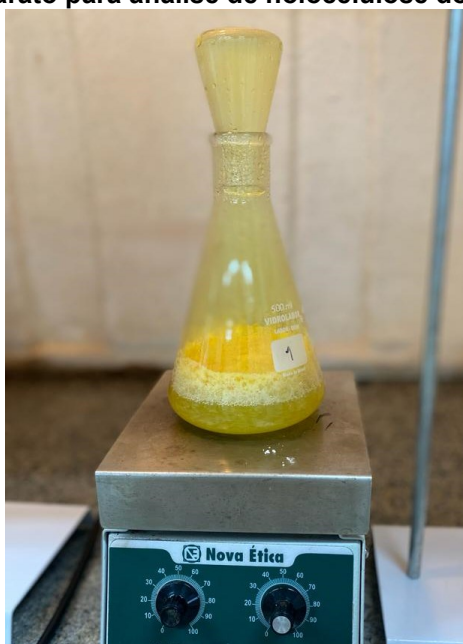
Fonte: Autoria própria (2022)

4.2.3 Holocelulose

Para determinar o teor percentual de carboidratos totais do resíduo, ou seja, de holocelulose, a metodologia descrita no Documentos 236 da Embrapa para Procedimentos para Análise Lignocelulósica (Documentos 236, 2010) foi utilizada. Cerca de 3,0 g do resíduo sem extrativos foi pesado, em Erlenmeyer de 500 mL, juntamente com 120 mL de água destilada, 2,5 g NaClO_2 e 1 mL de ácido acético, submetendo a solução a agitação constante durante 1 h a 70 °C utilizando agitador magnético com aquecimento da marca Nova Ética (Figura 9).

Após concluir o tempo de reação estimado, foi adicionado novamente 2,5 g de NaClO_2 e 1 mL de CH_3COOH , continuando a reação por mais 3 h na mesma T. Ao final da reação, a solução foi filtrada a vácuo realizando lavagens até que o pH estivesse próximo ao da água destilada utilizada. O papel filtro contendo o resíduo da filtração, inicialmente pesado, foi submetido a secagem em estufa, e novamente pesado para determinar a holocelulose presente, a partir da Equação 4, realizando a análise em duplicata para obter um resultado mais preciso.

Figura 9 - Aparato para análise de holocelulose do resíduo bruto



Fonte: Autoria própria (2022)

$$\text{Teor de Holocelulose} = \frac{m_{\text{papel+resíduo}} - m_{\text{papel inicial}}}{m_{\text{resíduo inicial}}} \times 100 \quad (4)$$

4.2.4 Alfacelulose

Afim de determinar a quantidade de alfacelulose da biomassa estudada, a norma TAPPI, 2009 (T 203 cm-99) foi empregada. A partir da holocelulose seca obtida na etapa anterior, cerca de 1,0 g da mesma foi transferida para almofariz, adicionando 15 mL de NaOH 17,5%, triturando a mistura por 8 minutos. Posteriormente, 40 mL de água destilada foi adicionada à mistura, e submetendo a mesma à filtração a vácuo, realizando lavagens até que o pH estivesse próximo ao da neutralidade. O papel contendo o resíduo da filtração foi seco em estufa e pesado para quantificar a celulose do resíduo com base na Equação 5. Assim como na etapa anterior, essa análise foi conduzida em duplicata, obtendo a média dos ensaios.

$$\text{Teor de Alfacelulose} = \frac{m_{\text{papel+resíduo}} - m_{\text{papel inicial}}}{m_{\text{resíduo inicial}}} \times 100 \quad (5)$$

4.2.5 Hemicelulose

A norma TAPPI, 2009 (T 203 cm-99) também descreve como determinar a hemicelulose presente. Com base nos resultados de holocelulose e alfacelulose, o teor percentual de hemicelulose foi calculado pela diferença entre o teor de holocelulose e alfacelulose, como mostra a Equação 6.

$$\text{Teor de Hemicelulose} = \text{Teor}_{\text{holocelulose}} - \text{Teor}_{\text{alfacelulose}} \quad (6)$$

4.3 Síntese Hidrogenossulfato de Trietilamônio

Inicialmente, em um Erlenmeyer em banho de gelo, ocorreu a homogeneização de 121,5 mL de ácido sulfúrico (98%) com 225 mL de água destilada. A solução foi então transferida para um funil de separação, também em banho de gelo, adicionando-se gota a gota 313,5 mL de trietilamina, para ocorrer a reação de síntese do [TEA] [HSO₄], mantendo-se a solução sob agitação constante por 2 h.

4.4 Extração da Fibra celulósica

A extração da fibra de celulose foi conduzida de quatro diferentes formas, variando-se o tempo de extração, e adicionando uma etapa de branqueamento da solução. Os ensaios foram realizados utilizando um tamanho de partícula inferior a 250 μm (Figura 10).

Figura 10 - Resíduo bruto utilizado nas etapas de extração da fibra celulósica



Fonte: Autoria própria (2022)

4.4.1 Extração 1

Na primeira etapa da extração realizada, cerca de 0,25 g do resíduo foi adicionado a um balão de fundo redondo, juntamente com 4,75 mL do líquido iônico. A mistura foi aquecida até 100 °C, sob agitação constante durante 1 h para que a extração fosse realizada (Figura 11). Posteriormente, a solução foi transferida para tubo Falcon, e submetida a centrifugação durante 10 min a 3.700 rpm. A fase sobrenadante foi transferida para outro tubo Falcon e lavada com água destilada, uma vez que a celulose é insolúvel em água, realizando-se a centrifugação novamente a 3.700 rpm por 10 min. A polpa obtida foi seca em estufa, pesada, e armazenada para ser analisada posteriormente (adaptado de CAPUTO *et al.*, 2021).

Figura 11 - Aparato para extração da fibra



Fonte: Autoria própria (2022)

4.4.2 Extração 2

A segunda etapa foi conduzida seguindo exatamente a mesma metodologia da extração anterior, porém, alterando o tempo de extração para 2 h, com

aquecimento da solução na mesma temperatura. Por fim, a polpa extraída foi seca em estufa, pesada e acondicionada.

4.4.3 Extração 3 com branqueamento alcalino

A partir dessa etapa, um processo alternativo visando branquear a celulose extraída foi adicionado. A primeira etapa de extração foi repetida, como descrita na seção 4.4.1, ao final da última centrifugação, a celulose precipitada foi transferida para balão de fundo redondo, juntamente com 7,5 mL de uma solução de peróxido de hidrogênio 16% (m/L) com hidróxido de sódio 5% (m/L) durante 20 min a 55 °C visando purificar a celulose extraída.

Após completar o tempo de reação estimado, o produto foi filtrado realizando lavagens com água destilada até que o pH estivesse próximo ao da água destilada, seco em estufa a T de 50 °C, pesado e armazenado para posterior análise da composição do material extraído (adaptado de SIMUNDI, 2017).

4.4.4 Extração 4 com branqueamento alcalino

Repetindo a segunda etapa de extração, especificada na seção 4.4.2, a celulose precipitada após a lavagem e centrifugação, foi submetida a etapa de branqueamento alcalino da mesma maneira que na extração anterior.

4.5 Rendimento

O rendimento das quatro extrações realizadas foi obtido a partir dos dados de massa inicial do resíduo, massa do papel filtro utilizado durante a filtração/secagem e massa do produto de extração + papel filtro, como mostra a Equação 7.

$$Rendimento (\%) = \frac{m_{papel+produto} - m_{papel\ inicial}}{m_{resíduo\ inicial}} \times 100 \quad (7)$$

4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

Para analisar o material obtido nas etapas de extração, foi realizada a análise de MEV utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura modelo *TM3000* da marca

Hitachi (Tóquio, Japão), no Laboratório Multiusuário Central de Análises da UTFPR Campus Pato Branco. Para facilitar a visualização do produto da extração, foram realizadas aproximações de 30x, 100x, 200x e 250x.

4.7 Espectroscopia no Infravermelho

A análise de FT-IR foi realizada nas amostras obtidas afim de identificar os grupos funcionais que estão presentes, especificando a composição química do produto de cada uma das extrações. Os ensaios foram realizados no Laboratório Multiusuário Central de Análises da UTFPR Campus Pato Branco, utilizando comprimentos de onda de 500 a 4000 cm^{-1} .

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização

A caracterização do RCM realizada apresenta resultado dos teores em massa, livre de umidade e cinzas.

5.1.1 Extrativos

Os resultados obtidos da análise de extrativos do RCM estudado são apresentados na Tabela 2. Considerando que os extrativos podem variar de 2 a 5% em materiais oriundos de madeiras, sendo capaz de chegar a 15% em espécies tropicais (MIYAUCHI *et al.*, 2005), o teor em massa de extrativos encontrado está dentro do esperado.

Tabela 2 -Dados de massa do resíduo, do balão inicial, do balão + extrativo, e teor de extrativos

Massa amostra (g)	Massa balão inicial (g)	Massa balão + extrativo (g)	Extrativo (%)	Média Extrativos (%)
4,01	123,21	123,56	8,95	7,00
4,00	150,87	151,12	6,25	
4,01	159,29	159,52	5,79	

Fonte: Autoria Própria (2022)

5.1.2 Lignina

5.1.2.1 Lignina insolúvel

Com base na Equação 2 foi possível quantificar a lignina insolúvel do resíduo, e os resultados alcançados são apresentados na Tabela 3. O teor em massa de lignina insolúvel obtido foi levemente inferior quando comparado ao resultado encontrado no estudo de Ramão (2015), que analisou a composição química da palha do milho e obteve um valor igual a 9,41%.

Tabela 3 - Dados de massa do resíduo, do papel inicial, do papel + lignina insolúvel, e % lignina insolúvel

Massa amostra (g)	Massa papel inicial (g)	Massa papel + lignina insolúvel (g)	Lignina Insolúvel (%)	Média Lignina insolúvel (%)
0,30	1,01	1,04	10,12	8,41
0,31	1,05	1,07	7,14	
0,31	1,05	1,08	7,97	

Fonte: Autoria Própria (2022)

5.1.2.2 Lignina solúvel

O teor em massa de lignina solúvel do resíduo também foi calculado a partir da Equação 3 obtendo os valores descritos na Tabela 4. Com base nos resultados calculados para lignina insolúvel e solúvel, foi possível concluir que 8,66% do resíduo é composto por lignina, através da soma entre os teores de lignina solúvel e insolúvel. O resultado do teor em massa de lignina total obtido foi inferior quando comparado ao resultado do estudo realizado por Ramão (2015), que atingiu um resultado de 12,77%. Considerando que a lignina é uma substância química desinteressante nesse estudo, esse resultado é satisfatório.

Tabela 4 - Dados de absorvância para 215 nm e 280 nm, fator de diluição, e teor de lignina solúvel

	Abs 215 nm	Abs 280 nm	Fator de diluição	Lignina Solúvel (%)	Média Lignina Solúvel (%)
AMOSTRA 1	0,70	0,20	4	0,25	0,25
	0,74	0,22		0,26	
	0,73	0,22		0,26	
AMOSTRA 2	0,70	0,20	4	0,25	
	0,71	0,21		0,25	
	0,71	0,20		0,25	
AMOSTRA 3	0,71	0,20	4	0,25	
	0,71	0,21		0,25	
	0,72	0,19		0,26	

Fonte: Autoria Própria (2022)

5.1.3 Holocelulose

O teor em massa de holocelulose do resíduo foi quantificado alcançando um valor de 72,97%, como mostra a Tabela 5. Esse resultado corresponde aos carboidratos totais presentes no resíduo estudado, como celulose e hemicelulose. Ao comparar o teor percentual de holocelulose obtido com o resultado do estudo de Ramão (2015), usado como referência dos dados, sendo igual a 69,37%, o teor alcançado foi superior. Portanto, é possível concluir que o resíduo estudado possui

alto potencial para obtenção dos carboidratos de interesse, pois quanto menor o teor de extrativos e lignina, e maior o teor de holocelulose, maior o rendimento da extração.

Tabela 5 - Dados de massa do resíduo, do papel inicial, do papel + holocelulose, e % holocelulose

Massa amostra (g)	Massa papel inicial (g)	Massa papel + holocelulose (g)	Holocelulose (%)	Média Holocelulose (%)
3,01	1,04	3,29	74,70	72,97
3,10	1,04	3,24	71,24	

Fonte: Autoria Própria (2022)

5.1.4 Alfacelulose

O teor em massa de alfacelulose do resíduo estudado foi encontrado sendo um valor médio de 20,53%. Os dados detalhados são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Dados de massa do resíduo inicial, do papel inicial, do papel + alfacelulose, e % alfacelulose

Massa amostra (g)	Massa papel inicial (g)	Massa papel + alfacelulose (g)	Alfacelulose (%)	Média Alfacelulose (%)
1,00	0,78	0,98	19,88	20,53
1,02	0,77	0,99	21,19	

Fonte: Autoria Própria (2022)

5.1.5 Hemicelulose

Por fim, foi possível encontrar o teor em massa de hemicelulose do resíduo a partir da Equação 6, resultando em um valor igual a 52,44%. Considerando os resultados apresentados na Tabela 1, adaptada do estudo de Rieland e Love (2020), que obtiveram um teor de 38,3% de hemicelulose na espiga de milho, e de 28,6% para a palha de milho, o resultado obtido foi consideravelmente elevado. Visto que a hemicelulose não é objetivo de interesse do presente estudo, esse resultado se mostra insatisfatório.

5.2 Extração da fibra celulósica

5.2.1 Rendimento

Foi possível obter o rendimento total cada uma das extrações realizadas com base na Equação 7, e os resultados encontrados estão presentes na Tabela 7. A partir desses resultados, foi possível verificar que o rendimento das extrações sem a etapa

de branqueamento foi superior em consideração as amostras que passaram pela etapa de branqueamento. Para esse caso, vale ressaltar que o maior tempo de reação apresentou também maior rendimento, atingindo um valor de 55,47%, e que as etapas de branqueamento alcalino, resultaram em um rendimento total inferior.

Tabela 7 - Rendimento das extrações da fibra celulósica

	Massa amostra (g)	Massa papel inicial (g)	Massa papel + produto (g)	Rendimento (%)
Extração 1	0,2501	1,2112	1,3190	43,10
Extração 2	0,2506	1,2290	1,3680	55,47
Extração 3	0,2522	1,2169	1,2676	20,10
Extração 4	0,2505	1,2080	1,2405	12,97

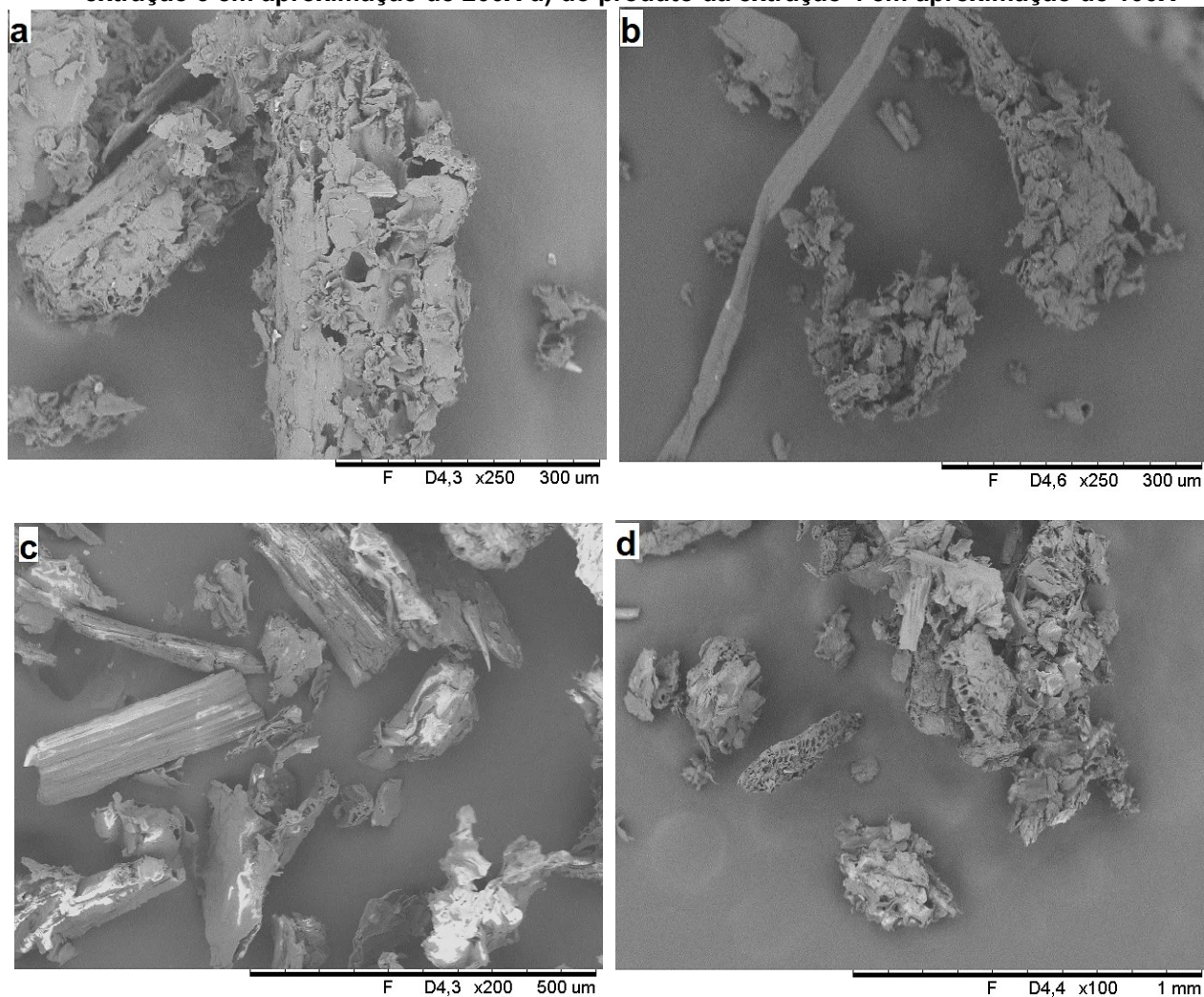
Fonte: Autoria Própria (2022)

5.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Como é possível observar através da Figura 12, a etapa de branqueamento alcalino combinada a extração com o líquido iônico apresentou um tratamento insatisfatório em relação a purificação da celulose extraída, quando comparada as outras extrações realizadas sem a etapa de branqueamento, pois é possível verificar que as fibras obtidas sem o tratamento de branqueamento estão mais soltas do que as adquiridas da extração com branqueamento.

Considerando que as extrações sem branqueamento obtiveram melhores resultados de extração, fazendo uma comparação entre os dois tempos de reação, foi possível analisar com base na Figura 13, que a extração realizada durante o maior tempo, resultou em uma fibra de qualidade superior. Ainda assim, nota-se que a celulose não alcançou seu estado ideal de extração, pois suas fibras ainda estão muito ligadas, contendo resquícios de outras substâncias.

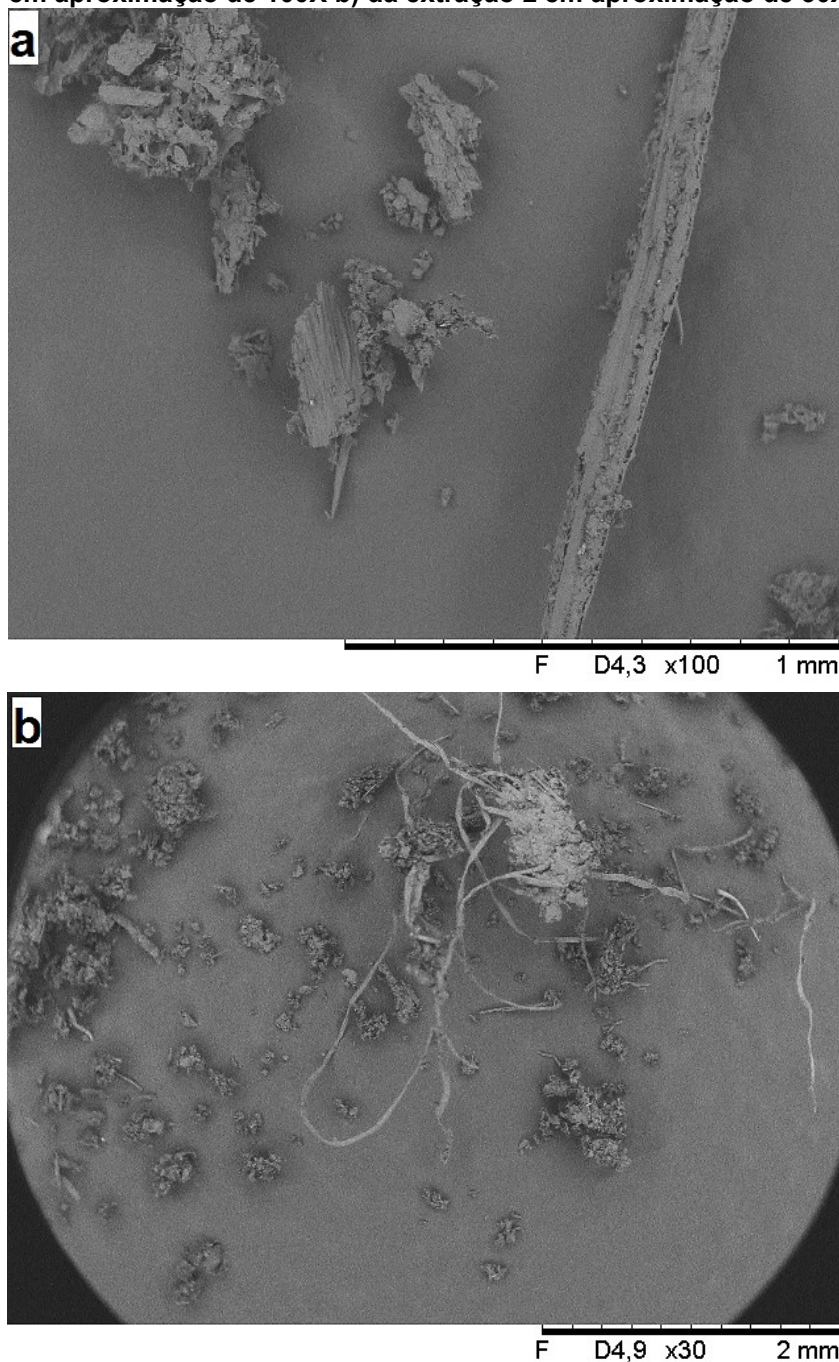
Figura 12 - Análise de MEV obtidas para a amostra a) do produto de extração 1 em aproximação de 250X b) do produto da extração 2 em aproximação de 250X c) do produto da extração 3 em aproximação de 200X d) do produto da extração 4 em aproximação de 100X



Fonte: Centro de Multiusuário de Caracterização de Materiais - UTFPR (2022)

Com base nas análises de microscopia eletrônica de varredura alcançado, foi possível certificar-se que o rendimento calculado está coerente com o resultado obtido, pois o maior rendimento corresponde a segunda extração, que apresentou também melhor resultado na extração da fibra. Sendo assim, foi verificado que o maior tempo de reação apresentou maior eficiência.

Figura 13 - Análise de MEV obtidas na amostra sem a etapa de branqueamento a) da extração 1 em aproximação de 100X b) da extração 2 em aproximação de 30X

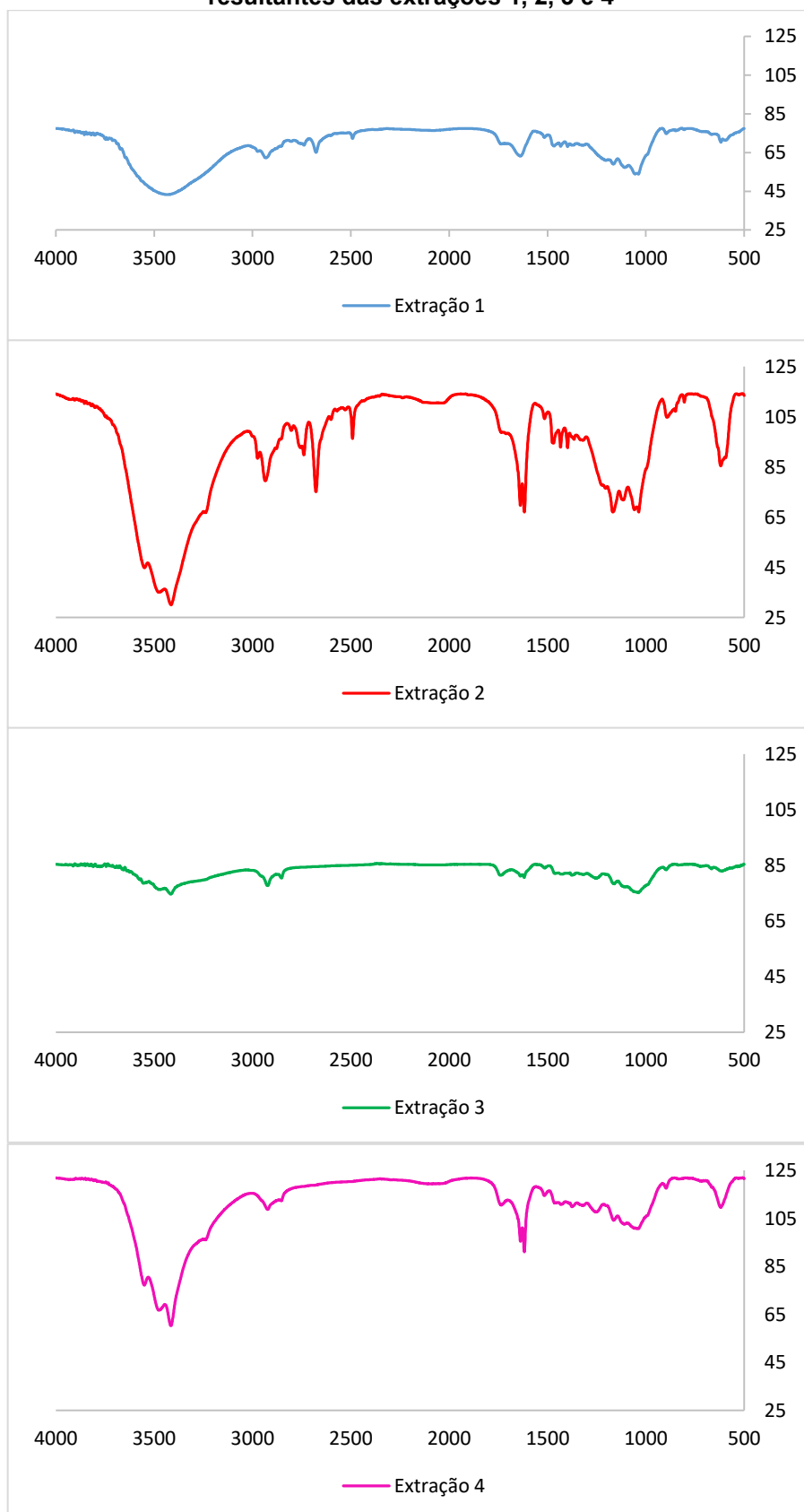


Fonte: Centro de Multiusuário de Caracterização de Materiais - UTFPR (2022)

5.2.3 Espectroscopia no Infravermelho

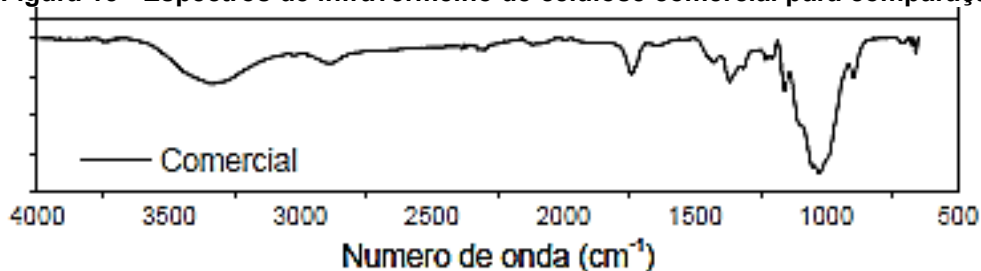
É possível observar através da Figura 14 o resultado da espectroscopia no infravermelho obtidas nas quatro extrações realizadas. A Figura 15 apresenta o espectro de infravermelho de celulose comercial, de alta pureza, adaptada do estudo de Simundi (2017), a fim de comparação.

Figura 14 - Espectros de infravermelho em comprimento de onda de 500 a 4000 cm^{-1} resultantes das extrações 1, 2, 3 e 4



Fonte: Centro de Multiusuário de Caracterização de Materiais - UTFPR (2022)

Figura 15 - Espectros de infravermelho de celulose comercial para comparação



Fonte: Adaptada de Simundi (2017)

É possível verificar com base nos espectros de infravermelho obtidos, que todas as extrações apresentaram picos acentuados em 3410 cm^{-1} , sendo esse um pico também existente no FT-IR da celulose comercial. Na Tabela 8 são apresentados comprimentos de onda característicos da molécula de celulose com base no estudo de Ang *et al.*, (2012).

Todas as extrações apresentam picos em aproximadamente 2920 cm^{-1} , podendo verificar que esses picos são característicos de ligações C-H que estão presentes em grande quantidade na celulose.

Tabela 8 - Picos de espectro da celulose

Número de onda (cm^{-1})	Ligação
800 - 950	C-H
1035	C-O
1457	C-H
1513	C=C-C
1637	O-H
2919	C-H
2995	O-H

Fonte: Adapta de Ang *et al.* (2012)

A primeira extração apresenta também picos marcantes em 1632 cm^{-1} e 1039 cm^{-1} , sendo esses picos característicos de ligações O-H e C-O, respectivamente, ambas presentes na estrutura da celulose. Além disso, a extração 2 também apresentou picos evidentes nesses comprimentos de onda, mostrando a presença dessas ligações também na estrutura do produto da segunda extração.

Na terceira extração é possível verificar um pico em aproximadamente 1750 cm^{-1} , esse pico é característico da presença de ligação C=O (carbonila) na molécula (SIMUNDI, 2017). Essa ligação pode ser associada a fórmula estrutural da lignina, constando que nessa extração a remoção de lignina não foi eficiente.

Com relação aos picos característicos da molécula de celulose comercial, a extração 2 foi a que alcançou melhor resultado, assim como no rendimento e na microscopia eletrônica na varredura obtida, pois foi a que apresentou maior semelhança com os espectros de infravermelho da celulose comercial. Ainda assim, é possível analisar que as fibras obtidas não apresentam elevado grau de pureza.

6 CONCLUSÃO

As metodologias utilizadas na caracterização do RCM se mostraram eficientes, alcançando resultados dentro do teor em massa livre de cinzas e umidade esperado. O teor em massa de lignina encontrado foi considerado baixo, enquanto o teor em massa de carboidratos totais foi elevado, atingindo um resultado satisfatório visando o objetivo do estudo.

Dentre os métodos aplicados para a extração da fibra de celulose, o que se mostrou mais eficiente foi a extração realizada permitindo maior tempo de reação, certificando-se disso com base no rendimento da reação e do resultado no microscópio eletrônico de varredura.

Por meio das análises de MEV e FT-IR obtidas, foi possível observar que a etapa de branqueamento alcalino adicionada após a reação de extração, utilizando uma solução de peróxido de hidrogênio e hidróxido de sódio, visando obter uma maior purificação da polpa extraída, se mostrou ineficaz na obtenção de uma fibra de qualidade superior, não sendo eficiente nesse estudo.

Com base nos resultados obtidos, é possível afirmar que o objetivo do trabalho foi alcançado, obtendo um rendimento total máximo de 55,47% na extração realizada utilizando o LI, durante um intervalo de tempo maior e sem a etapa de branqueamento do produto da extração. Porém, os métodos testados não se mostraram eficientes na obtenção da fibra celulósica com pureza elevada, tornando-se necessário avaliar a extração com o líquido iônico utilizando diferentes condições de extração, e testar um tratamento de branqueamento da fibra celulósica com uma solução ácida de peróxido de hidrogênio, ácido acético e ácido sulfúrico para avaliar a pureza alcançada e eficiência do método.

REFERÊNCIAS

ANG, T. N. et al. **Elucidation of the effect of ionic liquid pretreatment on rice husk via structural analyses**. *Biotechnology for Biofuels*, v. 5, n. 1, p. 67, 2012.

BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL. Potencial de diversificação da indústria química Brasileira. **Relatório 4 – Derivados de celulose**. Chamada Pública de Seleção BNDES/FEP PROSPEÇÃO n° 03/2011. Rio de Janeiro, novembro de 2014. Disponível em: <https://www.bndes.gov.br/wps/wcm/connect/site/47d34c12-ecb5-40ad-a77f-104d78339820/18_chamada_publica_FEPprospec0311_Quimicos_Relat4_celulose.pdf?MOD=AJPERES&CACHEID=ROOTWORKSPACE.Z18_7QGCHA41LORVA0AH01SIO51085-47d34c12-ecb5-40ad-a77f-104d78339820-lz-J8j4>. Acesso em 1 de ago. de 2021.

BHAT, A. H. et al. **Cellulose an ageless renewable green nanomaterial for medical applications: An overview of ionic liquids in extraction, separation and dissolution of cellulose**. *International Journal of Biological Macromolecules*. Volume 129, 2019, p 750-777.

CAPUTO, D. et al. **A selective cellulose/hemicelulose green solvents extraction from buckwheat chaff**. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications* 2, 2021.

CHOI, Y. H.; VERPOORTE, R. **Green solvents for the extraction of bioactive compounds from natural products using ionic liquids and deepd eutectic solvents**. *Current Opinion in Food Science* 2019, vol 26, p. 87-93.

CLARK, M. A.; DOUGLAS, M.; CHOI, J. **Biologia 2e**. OpenStax, 28 de março de 2018. Houston, Texas. Disponível em: < <https://openstax.org/books/biology-2e/pages/3-2-carbohydrates>>. Acesso em 7 de ago. de 2021.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Portal de Informações Agropecuárias – 2021**. Disponível em: < <https://portaldeinformacoes.conab.gov.br/oferta-e-demanda.html> >. Acesso em 5 de ago. de 2021.

DOMINGUES, L. H. P. **Avaliação do Potencial Tecnológico de Araçá-vermelho (*Psidium cattleianum* Sabine): Estudos dos processos de extração sólido-líquido e clarificação por membranas**. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2019.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Inventário Energético de Resíduos Rurais**. Rio de Janeiro, 2014. Disponível em: < <https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-251/topico-308/DEA%2015%20-%2014%20-%20%20Invent%3%A1rio%20Energ%3%A9tico%20de%20Res%3%ADduos%20Rurais%5B1%5D.pdf> >. Acesso em 13 de ago. de 2021.

FOGAÇA, J. R. V. **Celulose**. Brasil Escola. Disponível em: <<https://brasilecola.uol.com.br/quimica/celulose.htm>>. Acesso em 04 de ago. de 2021.

FUNDAÇÃO DE AMPARO À PESQUISA DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Propriedades do bagaço da cana-de-açúcar.** Edição 30, abril de 1998. Disponível em: <<https://revistapesquisa.fapesp.br/propriedades-do-bagaco-da-cana-de-acucar/>>. Acesso em 23 de jul. 2021.

FUNDAÇÃO INSTITUIÇÃO DE ADMINISTRAÇÃO. **Tecnologia verde: o que é, tipos, vantagens e exemplos.** 22 de janeiro de 2021. Disponível em: <<https://fia.com.br/blog/tecnologia-verde/>>. Acesso em 30 de jul. de 2021.

IDELBRANDO, A. B. **Pirólise não-isotérmica de resíduo da colheita do milho por termogravimetria:** caracterização e estudo cinético utilizando modelos isoconvencionais integrais. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, 2021.

MATOS, S. P. **Operações Unitárias: Fundamentos, Transformações e Aplicações dos Fenômenos Físicos e Químicos.** 1ª edição. São Paulo, SP: Érica, 2015.

MORAES, M. **Celulose:** Descubra o que é e sua utilização. AGROPÓS, 2020. Disponível em: <<https://agropos.com.br/celulose/>>. Acesso em 8 de ago. de 2021.

MORAIS, J. P. S.; ROSA, M. de F.; MARCONCINI, J.M. **Procedimentos para análise lignocelulósica.** Documentos 236. Campina Grande: Embrapa Algodão, 2010, 54 p.

MIYAUCHI, T.; MORI, M.; ITO, K. **Quantitative determination of benzalkonium chloride in treated wood by solid-phase extraction followed by liquid chromatography with ultraviolet detection.** Journal of Chromatography A, v. 1095, n. 1-2, p. 74-80, 2005.

PINKERT, A. et al. **Ionic Liquids and Their Interaction with Cellulose.** Chem, Vol. 109, 2009, p. 6712-6728.

RAMOS, T. J. de S. et al. **Carboxyl-functionalized ionic liquids:** synthesis, characterization and synergy with rare-earth ions. Journal of Materials Chemistry C, 2013.

RIELAND, J. M.; LOVE, B. J. **Ionic liquids:** A milestone on the pathway to greener recycling of cellulose from biomass. Resources, Conservation & Recycling. Volume 155, 2020.

ROMÃO, D. R. **Potencial de fibras de resíduo agrícola: Palha de milho (*Zea mays* L.) para produção de celulose.** Universidade de Brasília – UnB, DF, 2015.

SIMUNDI, F. S. M. **Extração de sílica e celulose a partir da casca de arroz.** Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul: Dissertação de mestrado. Porto Alegre, RS, 2017.

SINGH, S. K.; SAVOY, A. W.; **Ionic liquids synthesis and applications:** An overview. Journal of Molecular Liquids. Vol 297, 2020.

SONESSO, M. F. C. **Obtenção e caracterização de nanocristais de celulose a partir de algodão cru e polpa kraft.** Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC, 2011.

TAAPI. **T 203 cm-99. Alpha-, beta- and gamma-cellulose in pulp.** 2009, 7p.

TAPPI. **T 204 cm-97. Solvent extractives of wood and pulp.** 2007, 6p.

TAPPI. **T 222 om-02. Acid-insoluble lignin in wood and pulp.** 2006, 7p.

TOLENTINO, N. M. C. **Processos químicos industriais: Matérias-primas, técnicas de produção e métodos de controle de corrosão.** 1 ed. São Paulo: Érica, 2015.

ZHU, S. et al. **Dissolution of cellulose with ionic liquids and its application: a mini-review.** Green Chem, 2006.