

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Universidade Federal de Pelotas
Faculdade de Agronomia “Eliseu Maciel”
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos



DISSERTAÇÃO

**Obtenção de fibras e nanocristais de celulose a partir de cascas de arroz
e de aveia e suas aplicações em hidrogel**

Jean Paulo de Oliveira
Tecnólogo em Alimentos

Pelotas, 2016.

Jean Paulo de Oliveira

**Obtenção de fibras e nanocristais de celulose a partir de cascas de arroz
e de aveia e suas aplicações em hidrogel**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do Título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Elessandra da Rosa Zavareze

Co-orientador: Alvaro Renato Guerra Dias

Co-orientadora: Dr^a. Shanise Lisie Mello El Halal

Pelotas, 2016.

Banca examinadora:

Prof. Dr. Alvaro Renato Guerra Dias – FAEM/UFPeI

Prof. Dr^a. Daniela Bianchini – CCQFA/UFPeI

Prof. Dr. Nathan Levien Vanier – FAEM/UFPeI

**À minha mãe, Lucia Helena, ao meu pai Aldori (*in memoriam*), e a minha
namorada Graziella, dedico.**

AGRADECIMENTOS

A Deus em primeiro lugar, por me conduzir sempre pelas melhores escolhas e me protegendo sempre.

A Minha Mãe Lucia Helena pelos conselhos, ensinamentos e me apoiando sempre em todas as situações, sempre com muito amor e carinho.

Aos meus Irmãos Leandro, Lisiane e Cristiane por serem ótimos irmãos e amigos.

Aos meus sobrinhos que amo muito, Mariana, Jordana, Bernardo, João Pedro, Guilherme e Fernanda, por me alegrarem e me fazerem feliz.

A todas da minha família por serem pessoas maravilhosas e carinhosas, Vô Nestor, Tia Vânia, Tia Leia, Tia Giselda, Tia Eli (*in memoriam*), Tio Gilson, Tio Juarez, Tio Sérgio e aos primos Taíse, Gia, Douglas, Giele, Alexandre, Fran, Rafa, Rafinha, Débora, Adri e Diones.

A Minha namorada Graziella, pelo amor e carinho, apoio e ajuda incondicional em todas as situações, sempre prestativa, parceira em todas as horas, fazendo com que essa caminhada seja

cada dia mais feliz, te amo!.

A Minha Orientadora Prof^a. Dr^a. Elessandra da Rosa Zavareze por sempre acreditar no meu trabalho, pelo apoio financeiro nas análises, na orientação e por me proporcionar o meu desenvolvimento profissional nesse período de mestrado.

A Minha Co-orientadora: Dr^a. Shanise Lisie Mello El Halal, por me ajudar no desenvolvimento do meu trabalho, sempre prestativa e atenciosa, principalmente com análises e por aguentar minha teimosia e fazer parte da “equipe nano”.

Ao Professor. Dr. Alvaro Guerra Dias, por me ajudar sempre quando foi solicitado, com pedidos de equipamentos, “gambiarra” e sempre acreditando no meu trabalho.

À todos professores do DCTA, em especial Prof. Dr. Moacir Cardoso Elias, Prof. Dr. Mauricio de Oliveira e Prof. Dr. Fábio Chaves pelos ensinamentos, atenção e amizade.

Ao Prof. Dr. Fabiano Bertoldi da EPAGRI pela parceria e auxílio na pesquisa.

Ao amigo Prof. Dr. Nathan Vanier pela amizade, apoio e conselhos.

Aos amigos Vânia e Vini por serem grandes amigos, prestativos, atenciosos e por me ajudar tanto no desenvolvimento deste trabalho como na vida pessoal.

A todos os colegas do Laboratório de Grãos, em especial Jorge Tiago Göebel, Valmor Ziegler, Cristiano Ferreira, Wilner Peres, Aline Pereira, Cláudia Camargo, Luciana Prietto, Rosana Colussi, Jorge Ribamar, Angélica Demito e Franciene Villanova pelo apoio e pela amizade.

A todos os alunos de iniciação científica do Laboratório de Grãos, em especial Francine Tavares, Luciana Spanier, Jean Ávila Schwartz, Juciano da Silva, Márcio Peter, Rodrigo Fernandes.

Aos técnicos do CEME-Sul FURG pela ajuda e disposição nas análises.

À CAPES pelo auxílio financeiro.

**“Mesmo desacreditado e ignorado por todos, não posso desistir,
pois para mim, vencer é nunca desistir.”**

(Albert Einstein)

RESUMO

OLIVEIRA, Jean Paulo. **Obtenção de fibras e nanocristais de celulose a partir de cascas de arroz e de aveia e suas aplicações em hidrogel.** 2016. 61p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

As fibras de celulose foram analisadas através da composição química, do rendimento de extração, da morfologia, dos grupos funcionais, da cristalinidade e das propriedades termogravimétricas. As fibras de celulose mostraram um elevado grau de pureza; o rendimento da extração foi de 19,8 g de celulose/100 g de casca de arroz e 18,4 g de celulose/100 g de casca de aveia. As fibras mostraram diferentes propriedades estruturais, termogravimétrica e de cristalinidade, dependendo da fonte de celulose. Os nanocristais de celulose foram analisados através da morfologia e do tamanho de partícula. Os nanocristais de celulose de arroz e de celulose de aveia apresentaram em média tamanho de 24,03 nm e 63,21 nm, respectivamente. Hidrogeis de fibras e nanocristais de celulose obtidas a partir de cascas de arroz e aveia foram preparados. Os hidrogeis de fibras de celulose de arroz e aveia foram avaliados através da morfologia, dos grupos funcionais, da cristalinidade, das propriedades termogravimétrica, da capacidade de absorção de água e da estabilidade coloidal. Os hidrogeis de nanocristais de celulose de arroz e aveia foram analisados através da morfologia e da capacidade de absorção de água. Os hidrogeis preparados a partir de celulose de casca de arroz e de aveia apresentaram estabilidade coloidal e uma capacidade de absorção de água de 141,6% a 392,1%. A maior capacidade de absorção de água foi apresentado pelo hidrogel de celulose de arroz analisado a 25°C. Os hidrogeis preparados com nanocristais de celulose de arroz e de aveia apresentaram capacidade de absorção de 357,5% e 402,8% respectivamente analisados a 25°C. Estes resultados mostram que a utilização de resíduos agroindustriais é uma alternativa para o campo biomaterial, especialmente na preparação de hidrogeis.

Palavras-chave: Celulose, fibras, hidrogel, aveia, arroz.

Abstract

OLIVEIRA, Jean Paulo. **Cellulose fibers and nanocrystals obtained from rice and oat husks and their applications in hydrogel**. 2016. 61p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

Hydrogels of cellulose fibers from rice and oat husks were prepared. The cellulose fibers were analyzed by chemical composition, extraction yield, morphology, functional groups, crystallinity, and thermogravimetric properties. The hydrogels were evaluated by morphology, functional groups, crystallinity, thermogravimetric properties, water absorption capacity, and colloidal stability. The cellulose nanocrystals were analyzed by morphology and particle size. The hydrogels of rice and oat cellulose nanocrystals were analyzed by morphology and water absorption capacity. The cellulose fibers showed a high degree of purity; the extraction yield was 19.8 g cellulose/100 g of rice husk and 18.4 g cellulose/100 g of oat husk. These fibers showed different structural, thermogravimetric, and crystallinity properties, depending on the cellulose source. The hydrogels prepared from the cellulose of rice and oat husks showed a colloidal stability and water absorption capacity of 141.6% to 392.1%. The highest water absorption capacity was presented by rice cellulose hydrogel at 25 °C. The rice and oat cellulose nanocrystals had an average size of 24.03 nm and 63.21 nm, respectively. Hydrogels prepared with rice and oat cellulose nanocrystals showed water absorption capacity at 357.5% and 402.8%, respectively, 25 °C. These results show that the use of agro-industrial residues is promising for the biomaterial field, especially in the preparation of hydrogels.

Keywords: Cellulose, fibers, hydrogel, oat, rice.

Lista de Figuras

Figura 1 Micrografias das cascas de arroz e da celulose de arroz (Figuras A e B, respectivamente), das cascas de aveia e da celulose de aveia (Figuras C e D, respectivamente) e da celulose comercial (E).	34
Figura 2. (a) Espectros de FTIR das fibras de celulose arroz (A), casca de arroz (B), celulose de aveia (C), de casca de aveia (D) e de celulose comercial (E) na região entre 3600 cm^{-1} e 700 cm^{-1} . (B) expansão da região entre 1700 cm^{-1} e 700 cm^{-1}	35
Figura 3. Cristalinidade relativa (RC) e o padrão de difração de raio-X das fibras de celulose de arroz (A), fibras da casca de arroz (B), fibra de celulose da aveia (C), fibras da casca de aveia (D) e fibra de celulose comercial (E).	37
Figura 4. Micrografias dos hidrogéis de fibras de celulose de arroz e da aveia (Figuras A e C, respectivamente, em magnitude 50x) e (Figuras B e D, respectivamente, na magnitude de 100x).	40
Figura 5. Espectros FTIR do hidrogel de celulose arroz (A), do hidrogel de celulose de aveia (B) e do álcool polivinílico (C).	41
Figura 6. Cristalinidade relativa (RC) e o padrão de difração de raios-X do hidrogel de celulose arroz (A), hidrogel de celulose de aveia (B) e álcool polivinílico (C).	43
Figura 7. Micrografias obtidas pela microscopia eletrônica de varredura dos nanocristais de celulose de arroz (A) e nanocristais de celulose de aveia (B).	47
Figura 8. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão dos nanocristais de celulose de arroz (A) e nanocristais de celulose de aveia (B).	48
Figura 9. Histogramas com distribuição de tamanho de partícula dos nanocristais de celulose de arroz (A) e nanocristais de celulose de aveia (B).	49
Figura 10. Hidrogel de nanocristais de celulose de arroz antes e após da hidratação (Figuras A e B, respectivamente) e hidrogel de nanocristais de celulose de aveia antes e após da hidratação (Figuras C e D, respectivamente).	50
Figura 11. Micrografias dos hidrogéis de nanocristais de arroz e de aveia (Figuras A e C, respectivamente) em magnitude 50x, e (Figuras B e D, respectivamente) em magnitude de 250x.	51

Lista de Tabelas

Tabela 1. Conteúdo de celulose, hemicelulose, lignina e cinzas das cascas de arroz e de aveia e das fibras de celulose de arroz, aveia e comercial.	32
Tabela 2. Propriedades termogravimétricas das cascas de arroz e de aveia, e das fibras de celulose de arroz, de aveia e comercial.	38
Tabela 3. Propriedades termogravimétricas dos hidrogéis de celulose de arroz e de aveia.	43
Tabela 4. Capacidade de absorção de água e potencial zeta dos hidrogéis de celulose de arroz e de aveia.	45
Tabela 5. Capacidade de absorção de água dos hidrogéis de nanocristais de celulose de arroz e de aveia, analisados a 25 °C.	52

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	15
	2.1 Objetivo geral	15
	2.2 Objetivos específicos.....	15
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFIA.....	16
	3.1 Arroz	16
	3.2 Aveia	17
	3.3 Fibras vegetais	18
	3.4 Isolamento da celulose.....	20
	3.5 Hidrogel.....	22
4	MATERIAL E MÉTODOS.....	25
	4.1 Material	25
	4.2 Métodos	26
	4.2.2 Rendimento e composição química das fibras	27
	4.2.3 Avaliações das fibras	27
	4.2.3.1 Morfologia.....	27
	4.2.3.2 Grupos funcionais	27
	4.2.3.3 Cristalinidade relativa.....	27
	4.2.4 Preparação dos hidrogéis de fibras de celulose	28
	4.2.5 Avaliações dos hidrogéis de fibras de celulose	28
	4.2.5.1 Morfologia.....	28
	4.2.5.2 Grupos funcionais	29
	4.2.5.3 Cristalinidade relativa.....	29
	4.2.5.4 Propriedades termogravimétricas.....	29
	4.2.5.5 Capacidade de absorção de água.....	29
	4.2.5.6 Estabilidade coloidal	30
	4.2.6 Obtenção de nanocristais de celulose.....	30
	4.2.7 Avaliações dos nanocristais de celulose	30
	4.2.7.1 Morfologia.....	30
	4.2.7.2 Tamanho de partícula	31
	4.2.8 Preparação dos hidrogéis de nanocristais de celulose.....	31
	4.2.9 Avaliações dos hidrogéis de nanocristais de celulose.....	31
	4.2.9.1 Morfologia.....	31

4.2.9.2 Capacidade de absorção de água.....	31
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
5.1 Rendimento e composição química das fibras	32
5.2 Avaliação das fibras	33
5.2.1 Morfologia das fibras.....	33
5.2.2 Grupos funcionais	34
5.2.4 Propriedades termogravimétricas	37
5.3 Avaliações dos hidrogeis de fibras de celulose	39
5.3.1 Morfologia	39
5.3.3 Grupos funcionais	41
5.3.4 Cristalinidade relativa.....	42
5.3.5 Propriedades termogravimétricas	43
5.3.6 Capacidade de absorção de água	44
5.3.7 Estabilidade coloidal	46
5.4 Avaliações dos nanocristais de celulose.....	46
5.4.1 Morfologia	46
5.5 Avaliações dos hidrogeis de nanocristais de celulose	49
5.5.1 Morfologia	50
5.5.2 Capacidade de absorção de água	52
6 CONCLUSÃO.....	53
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	53

1 INTRODUÇÃO

As cascas de grãos geradas pelas indústrias são consideradas resíduos e tem se tornado um problema mundial devido à dificuldade de seu descarte ou reaproveitamento. Estes resíduos geralmente são destinados à queima como fonte de energia, no entanto, apresentam difícil combustão devido ao seu elevado teor de cinzas, resultando em ineficiência de conversão do carbono, causando uma poluição ambiental (AHMAD et al., 2007).

Segundo a Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura (FAO) (2013), a produção mundial de arroz anualmente é de 741 milhões de toneladas e gera aproximadamente 148 milhões de toneladas de casca, o que corresponde a 20% do peso do grão (CHANDRASEKHAR et al., 2003). A produção mundial de aveia em 2011 foi de 22,3 milhões de toneladas e cerca de 8 milhões são destinados ao processamento, em que as cascas são removidas, gerando aproximadamente 4 milhões de toneladas de palha, correspondendo a 50% do peso do grão (FAO).

As cascas de arroz e de aveia apresentam em sua composição fibras lignocelulósicas, as quais são formadas pela celulose, hemicelulose e lignina. A obtenção de celulose, a partir dos mais diversos tipos de matrizes lignocelulósicas, envolve uma série de processos que têm como principal objetivo o isolamento das fibras de celulose. Isto é realizado por meio do desmembramento do complexo lignina-celulose-poliose por técnicas de pré-tratamento e deslignificação, sem a destruição das fibrilas celulósicas (BRASILEIRO; COLODETTE; PILÓ-VELOSO, 2001).

A celulose é o polímero natural mais abundante na terra, sendo oriunda principalmente de madeiras extraídas de árvores, como acácia, eucalipto e pinos (EICHHORN et al., 2010). Diversos autores têm conduzido estudos em torno da caracterização de celulose obtida de diferentes fontes como palha de arroz (BOONTERM et al., 2015), casca de arroz (DAS; ALI; HAZARIKA, 2014), casca de aveia (PASCHOAL et al., 2015), tegumento de soja (NETO et al., 2013) e casca de cevada (HALAL et al., 2015).

Algumas nanoceluloses estudadas para aplicação em hidrogéis foram obtidas a partir de madeira (ABE; YANO, 2011), algodão (SPAGNOL et al., 2012; Hebeish et al., 2014) e bactérias (Müller et al., 2014; Ahrem et al., 2014).

Os hidrogeis são definidos como uma rede tridimensional de polímeros hidrofílicos, que podem absorver e reter uma quantidade significativa de água, e têm sido amplamente utilizados na área farmacêutica, médica e alimentícia devido à sua excelente hidrofiliabilidade, permeabilidade e baixo coeficiente de fricção (CALVERT, 2009, CHANG et al., 2010, CHANG et al., 2009, LIU; FAN 2005, YAMAMOTO et al., 2003). Para a obtenção de uma rede de hidrogel podem ser utilizados diferentes métodos como a reticulação química e física (CHANG et al., 2010). Devido a sua disponibilidade, não toxicidade, biocompatibilidade, biodegradabilidade e funções biológicas, o desenvolvimento de hidrogeis de polímeros naturais, principalmente polissacarídeos, é promissor para aplicação no campo biomaterial (CAVALIERI et al., 2006, PRABAHARA; MANO, 2006, YU et al., 2007 e ZHAI et al., 2002).

Estudos com obtenção e aplicação de celulose e nanocelulose em hidrogeis têm sido desenvolvidos. Diversos autores têm realizado estudos sobre a caracterização de celulose obtida de diferentes fontes visando a aplicação em hidrogeis superabsorventes (HEBEISH et al., 2014; SPAGNOL et al., 2012, CHANG et al 2010, MIHRANYAN; EDSMAN; STRØMME, 2007).

Neste contexto, objetiva-se com o presente trabalho isolar e caracterizar fibras e nanocristais de celulose das cascas de arroz e de aveia com posterior desenvolvimento de hidrogeis a partir de fibras e nanocristais de celulose.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Estudar o potencial do uso de fibras e nanocristais de celulose, obtidos de cascas de arroz e de aveia, na elaboração de hidrogeis.

2.2 Objetivos específicos

Isolar fibras de celulose a partir das cascas de arroz e de aveia;

Avaliar as fibras quanto às propriedades térmicas, químicas, estruturais e morfológicas;

Desenvolver hidrogeis de fibras de celulose de casca de arroz e de aveia;

Avaliar as propriedades dos hidrogeis de fibras de celulose quanto às características morfológicas, estruturais, térmicas, de absorção de água e propriedades mecânicas;

Obter por meio de hidrólise enzimática nanocristais de celulose;

Avaliar os nanocristais quanto as propriedades morfológicas;

Desenvolver hidrogeis de nanocristais de celulose de arroz e de aveia;

Avaliar as propriedades dos hidrogeis de nanocristais de celulose de arroz e de aveia quanto às características morfológicas e de absorção de água.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFIA

3.1 Arroz

O cultivo de arroz, praticado na região Sul do Brasil contribui, em média, com 68% da produção nacional, sendo o Rio Grande do Sul o maior produtor brasileiro (CONAB, 2014). Embora seja extremamente tecnificada a produção, a cadeia produtiva do arroz ainda enfrenta vários problemas, em especial no que diz respeito ao grande volume de resíduos gerados pelo beneficiamento, que apresentam difícil manejo e/ou baixo valor comercial (SILVA et al., 2006)

A casca de arroz é um resíduo agrícola disponível em abundância em países produtores de arroz. De acordo com estimativas recentes, a produção mundial de arroz é de cerca de 741 milhões de toneladas (incluindo arroz, palha e casca) sendo que as cascas correspondem em torno de 0,2 e 0,33 kg por kg de arroz colhido (LIM et al., 2012).

A casca de arroz possui a função de proteger o grão de ataques de micro-organismos e insetos, além disso, regula a absorção de água durante a germinação, assim como as trocas gasosas com o exterior. A casca apresenta em sua composição fibras, minerais e antioxidantes (SILVA et al., 2007). No grão de arroz, as cascas equivalem a 20% do seu peso e é um material lignocelulósico, com baixo conteúdo de proteínas e pouca digestibilidade, composto por aproximadamente 50% de celulose, 25-30% de lignina e 15-20% de sílica (BAKAR et al., 2010).

A estrutura da casca de arroz é constituída por uma epiderme externa, coberta por uma espessa cutícula de células silificadas, um esclerênquima ou

fibra hipoderme, com parece lignificada, uma célula parênquima esponjosa e uma epiderme interna (HOSENEY, 2010).

De acordo com a literatura, o uso de casca de arroz como fonte para obtenção de fibras de celulose é promissor, podendo ser aplicada, por exemplo, em hidrogéis e também em embalagens biodegradáveis (MÜLLER et al., 2009, CAVALIERI et al., 2006, PRABAHARAN; MANO, 2006, YU et al., 2007 e ZHAI et al., 2002).

3.2 Aveia

A produção mundial de aveia na safra 2010/2011 foi aproximadamente 19,6 milhões de toneladas (FAO, 2011). Mundialmente, os países responsáveis pelas maiores produções de aveia são a Rússia, os Estados Unidos e o Canadá. No Brasil, a aveia é cultivada principalmente nos estados do sul, como Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul. A produção brasileira em 2012 foi de 392 mil toneladas, sendo que o Rio Grande do Sul se destacou com a maior produção, colhendo 218 mil toneladas desse cereal (DE MORI et al., 2012).

Existem múltiplas possibilidades de utilização da aveia, como produção de grãos (alimentação humana e animal), forragem (“in natura”, feno ou silagem), cobertura do solo e adubação verde (proteção e melhoria das condições físicas do solo), além de inibir as infestações de plantas daninhas (efeito alelopático) (SÁ, 1995).

O grão de aveia é uma cariopse semicilíndrica e afinada nas extremidades. A cariopse pode ser definida como um fruto-semente onde parte do fruto está fortemente aderido à semente, em que é constituída pelo germe e pelo endosperma, envolvidos pelas camadas de hialina, aleurona e testa. O endosperma, por sua vez é formado pela camada de aleurona e pelo endosperma amiláceo. A cariopse é desenvolvida em coberturas florais formando parte da palha envolvendo essas cariopses tão firmemente que permanecem aderidas mesmo após a colheita e se constituem na casca dos grãos de aveia (HOSENEY, 2010; McMULLEN, 2000). A característica mais marcante da aveia é a presença de uma casca forte e fibrosa, que não é comestível, requerendo o seu descascamento. A maior parte das fibras encontra-se nos tecidos da parece celular, composta principalmente por carboidratos. A primeira camada da parece celular é composta por celulose,

substâncias pectinas e hemicelulose. Na segunda camada têm-se celulose e uma matriz de hemicelulose. Também podem estar associados vários compostos presentes nos alimentos, como compostos inorgânicos, oxalatos, fitatos, lignina e compostos fenólicos de baixo peso molecular (FELISETTI; LOBO, 2007).

Do processamento da aveia para consumo humano são gerados resíduos com a casca, os pêlos que se desprendem dos grãos e parte do endosperma. A produção desses resíduos pode atingir 50% do peso da planta e não possui valor econômico. A casca da aveia tem sido descartada durante o processamento do grão e devido a sua lenta degradabilidade torna-se um poluente ao meio ambiente (STEPHEN et al., 1997).

3.3 Fibras vegetais

As fibras vegetais são materiais lignocelulósicos, que incluem também vários resíduos agrícolas, como cascas e palhas, sendo compostos, principalmente de celulose (35-50%), hemicelulose (20-35%), lignina (10-25%), além de pequenas quantidades de outros componentes extrativos como a sílica e minerais (5-20%) (FAGURY, 2005). As fibras vegetais também são materiais que podem ser considerados como compósitos de fibrilas de celulose mantidas coesas por uma matriz constituída de lignina e hemicelulose, cuja função é agir como barreira natural à degradação microbiana e servir como proteção mecânica. A eficiência do reforço de uma fibra vegetal está relacionada com a natureza da celulose e sua cristalinidade (SILVA et al., 2009).

As fibrilas de celulose estão alinhadas ao longo do comprimento da fibra, tornando-a um material anisotrópico, ou seja, dependendo da direção ou do ângulo há alteração em suas propriedades. Essa disposição resulta em máxima resistência à tração e flexão, além de fornecer rigidez ao longo do eixo das fibras (GURRAM et al., 2002).

A estrutura primária das fibras vegetais é chamada de macrofibrila. Esta macrofibrila consiste em um tubo vazio com quatro diferentes camadas, sendo uma a parede celular primária e três secundárias, além do lúmen que é um canal aberto no centro da macrofibrila. Cada uma destas camadas é composta por celulose embebida em uma matriz de hemicelulose e lignina, formando assim, uma estrutura fibrosa. Esta estrutura e seu conteúdo variam

significativamente com a espécie e parte da planta de onde são provenientes (NISHINO et al., 2004).

A celulose é o material macromolecular orgânico mais abundante na natureza. É a substância formadora da estrutura esquelética das plantas, consistindo em um polímero formado por unidade de glicose conectadas através de ligações químicas envolvendo átomos de oxigênio (ligações denominadas β -1,4 glicosídicas). A unidade repetitiva da celulose, conhecida como celobiose, estabelece interações do tipo ligações de hidrogênio intra e intermoleculares. Devido às ligações de hidrogênio há uma forte tendência da celulose formar cristais que a tornam completamente insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos (GURRAM et al 2002, ARAÚJO; WALDMAN; DE PAOLI, 2008).

Seis diferentes polimorfos cristalinos de celulose são conhecidos: celulose I, II, III_{I'}, III_{II'}, IV_{I'} e IV_{II'}. Celulose I e II são encontrados na natureza enquanto que os outros são obtidos artificialmente por meio de tratamentos químicos ou calor. A celulose I é a forma principal encontrado na natureza e que ocorre como dois alomorfes denominada I α um e I β (STURCOVA et al., 2004).

A celulose II é a forma mais cristalina e estável termodinamicamente, que também pode ser obtido a partir de celulose I por dois processos chamados regeneração e mercerização. A celulose é encontrado na forma amorfa, que é geralmente associada com celulose I (O'SULLIVAN, 1997).

O padrão de ligação de hidrogênio entre cadeias é diferente para as duas formas. A ligação de hidrogênio O6-H-O3 inter-cadeias é dominante em celulose I, enquanto que O6-H-O2 é a principal ligação de hidrogênio inter-cadeias na celulose II. A ligação de hidrogênio O3-H-O5 intra-cadeia, que existe em ambos os polimorfos (I e II) é responsável pela forma rígida e linear de cada cadeia de celulose (LANGAN et al., 2001; NISHIYAMA et al., 2002, 2003).

O termo hemicelulose se refere à diversos polisacarídeos de massas moleculares relativamente baixas, os quais estão intimamente associados à celulose nos tecidos das plantas (KLEMM et al., 2005). As cadeias de hemicelulose podem ser chamadas de xilanas, mananas, arabinanas, entre outras, conforme a composição e predominância de monossacarídeos. Elas

são depositadas de forma intercalada nas microfibrilas de celulose em um estágio anterior à lignificação, dando elasticidade e flexibilidade ao agregado e impedindo que as microfibrilas de celulose se aproximem (AGUIAR, 2010). Enquanto a celulose, como substância química, contém exclusivamente a β -D-glicose como unidade fundamental, as hemiceluloses são polímeros em cuja composição podem aparecer unidades de diferentes açúcares, condensadas em proporções variadas (KLEMM et al., 2005).

A lignina é uma macromolécula tridimensional amorfa associada à celulose e à hemicelulose na composição de materiais lignocelulósicos. A lignina é um material hidrofóbico, altamente ramificada, sendo formada pela polimerização dos álcoois cumarílico, coniferílico e sinapílico, e a proporção destes três compostos resulta em diferentes tipos de lignina. Os grupos éteres dominam a união entre as unidades da lignina, que apresenta um grande número de interligações. Esta resina amorfa atua como um cimento entre as fibrilas e como um agente enrijecedor no interior das fibras. A força de adesão entre as fibras de celulose e a lignina é ampliada pela existência de ligações covalentes entre as cadeias de lignina e os constituintes da celulose e da hemicelulose (JOHN; THOMAS, 2008).

3.4 Isolamento da celulose

O isolamento da celulose dos diversos tipos de materiais lignocelulósicos consiste de um processo de multi-etapas. A pré-extração é uma etapa realizada para remoção das substâncias solúveis (indesejadas no processo) em que se utiliza uma sequência de solventes de diferentes polaridades. O desmembramento do complexo lignina-celulose-hemicelulose é realizado através do processo de polpação, onde a lignina e a hemicelulose são seletivamente removidas da fibra por meio de métodos químicos, físicos, térmicos, biológicos ou por combinação destes, dependendo do grau de separação requerido e do fim a que se destina o processo (MORAIS; NASCIMENTO; MELO, 2005).

No método físico são realizadas operações para redução do tamanho da partícula utilizando moinho de bolas, no entanto, reduz também o grau de polimerização e cristalinidade da celulose. No método biológico são utilizados fungos e algumas bactérias. Durante o processo, estes micro-organismos

secretam enzimas extracelulares, como lignina peroxidases e lacases, que ajudam a remover uma quantidade considerável de lignina da fibra (OGEDA; PETRI, 2010).

No método químico são utilizados reagentes ácidos ou alcalinos, sendo os mais usados o hidróxido de sódio, o hidróxido de amônia, o hidróxido de cálcio, o ácido fosfórico, o ácido acético, o ácido sulfúrico, etc. Dentre estes reagentes, o mais comumente utilizado nas pesquisas é o hidróxido de sódio, que possibilita a remoção de grande parte da lignina presente na matriz lignocelulósica (ZULUAGA et al., 2009; JOHAR; AHAMAD, 2012). A reação é realizada com o hidróxido de sódio, alta temperatura e agitação, ocorrendo a hidrólise das moléculas de lignina e hemicelulose em fragmentos menores e solúveis no meio aquoso alcalino. Desta forma, obtêm-se uma polpa com um teor de celulose que é dependente do tipo e da quantidade de reagente e também das condições de temperatura do meio reacional (JOHAR; AHAMAD, 2012).

No isolamento da celulose, os processos de polpação não são suficientes para a extração de toda a lignina presente na matéria-prima, por isso é realizado uma etapa de branqueamento, a qual envolve a utilização de reagentes químicos à base de cloro como dióxido de cloro, clorito de sódio ou hipoclorito de sódio (SUN et al, 2004). Após o branqueamento, a fibra ainda pode conter alguns traços de hemicelulose e lignina e apresentar uma coloração escura, então é necessário um tratamento ácido, podendo ser utilizado ácido nítrico ou acético para que ocorra a remoção completa destes componentes e da coloração escura (SUN et al, 2000). Na presença de ácidos fortes, sob condições de branqueamento ou sob forças mecânicas, a celulose se decompõe em nanocristais de celulose e devido à sua alta razão de aspecto (relação entre comprimento e diâmetro) e alto módulo de Young (resistência mecânica do material ou rigidez), esses nanocristais podem ser utilizados para preparação de compósitos de alto desempenho (SIQUEIRA, BRAS, DUFRESNE, 2010).

Os nanocristais de celulose são domínios cristalinos de fibras celulósicas isolados da celulose por meio de hidrólise ácida ou mecânica (SOUZA; BORSALI, 2004). Possuem excelentes propriedades mecânicas, alta resistência e módulo específico e alta superfície de contato podendo ser

comparados aos nanotubos de carbono e nanofibras inorgânicas (ROSA et al., 2010; LEÃO, 2012).

Os nanocristais de celulose podem ser obtidos a partir de hidrólise ácida (SUN et al., 2000, SIQUEIRA et al., 2010). De acordo com Rosa (2010), vários tipos de tratamentos têm sido estudados para obtenção dos nanocristais de celulose, sendo que todos levam a produção de diferentes tipos de nanocristais, dependendo do tipo de matéria-prima da celulose, seus pré-tratamentos e do processo de desintegração em si.

O tempo de hidrólise ácida para obtenção dos nanocristais de celulose têm sido avaliado por alguns pesquisadores. Dong et al. (1998) observaram que o aumento no tempo de hidrólise da celulose de algodão, utilizando ácido sulfúrico, provocou uma diminuição no comprimento dos nanocristais e um aumento na carga superficial dessas partículas em razão da extensão do processo de sulfonação. Beck-Condanedo et al. (2005) verificaram que nanocristais de celulose da madeira ficavam mais curtos, porém com menor dispersão, quando submetidos a um período maior de hidrólise ácida.

A hidrólise enzimática para obtenção de nanocristais de celulose tem vantagens de rendimentos mais elevados, baixo custo de energia durante a hidrólise, condições operacionais moderadas (SUN; CHENG, 2002) e sobretudo a hidrólise enzimática é menos dispendiosa quando comparado a hidrólise ácida ou alcalina uma vez que a hidrólise enzimática é normalmente realizada sob condições de temperaturas mais baixas (ZHENG et al., 2009). As *celulases*, que normalmente consistem de várias enzimas, são utilizadas como parte de hidrólise enzimática para degradar a celulose. Elas podem ser obtidas a partir de bactérias e fungos, mas fungos *Trichoderma*, especificamente, são preferidos, uma vez que suas taxas de crescimento são mais rápidas e não requerem condições anaeróbicas. No processo de hidrólise enzimática para obtenção de nanocristais de celulose, os parâmetros que influenciam a taxa de hidrólise enzimática são temperatura e pH em que a reação ocorre (SUN; CHENG, 2002).

3.5 Hidrogel

Os hidrogéis consistem de materiais poliméricos que através de ligações cruzadas formam uma rede tridimensional hidrofílica de cadeias poliméricas.

As cadeias hidrofílicas formam estruturas com capacidade para armazenar grandes quantidades de água, sem se dissolverem (BHATTARAI et al., 2010). Estas cadeias apresentam-se reticuladas a partir de ligações covalentes, interações iônicas ou por interações mais fracas como as pontes de hidrogênio (RIMMER, 2011). Assim, podem ser classificados em hidrogeis químicos ou físicos, conforme o tipo de ligações estabelecidas entre as cadeias poliméricas. Os hidrogeis químicos, de caráter permanente, têm as suas cadeias poliméricas covalentemente ligadas, enquanto que os hidrogeis físicos são formados a partir de ligações físicas reversíveis, de intensidade variável, podendo ser através de ligações iônicas, pontes de hidrogênio ou interações hidrofóbicas. Nos hidrogeis químicos, pode ser necessário converter polímeros hidrofóbicos em hidrofílicos, recorrendo a agentes de reticulação, levando a formação de uma rede tridimensional, onde as propriedades do material vão depender da densidade de reticulação (BERGER et al., 2004). A Figura 1 ilustra hidrogeis obtidos via reações químicas e interações físicas.

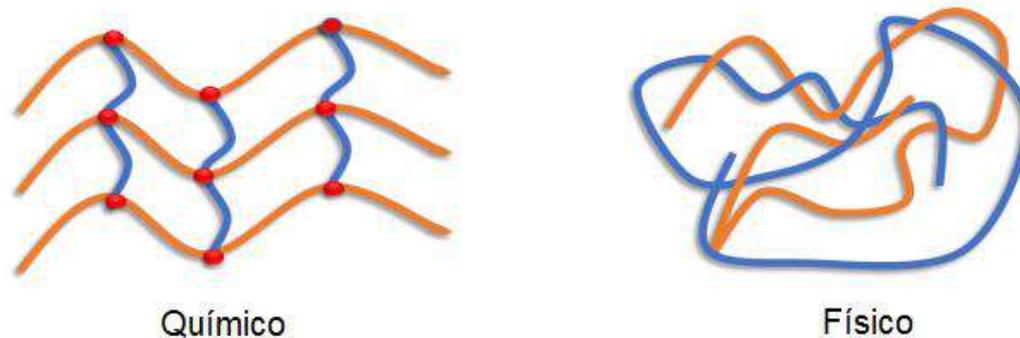


Figura 1. Esquema de interação entre as cadeias dos hidrogeis químicos e físicos, demonstrando os pontos de entrecruzamentos (vermelho).

A presença dos pontos de entrecruzamento na cadeia polimérica altera as propriedades físicas e químicas dos polímeros, bem como sua capacidade de absorção de água (SHUKLA, 2014). A absorção de água no interior da cadeia polimérica do hidrogel refere-se à hidrofiliicidade das cadeias poliméricas. Quando o hidrogel seco entra em contato com a água, as primeiras moléculas de água absorvidas hidratam as moléculas mais polares da estrutura polimérica, levando a um primeiro tipo de ligação da água com as moléculas do polímero. Com a hidratação destes primeiros grupos, ocorre o

aumento da estrutura polimérica, onde as moléculas mais hidrofóbicas no interior da matriz polimérica ficam expostas à água. Esta expansão da estrutura e a hidratação dos grupos no interior da molécula leva ao aparecimento de um segundo tipo de interação das moléculas de água, que ocorre com os grupos mais hidrofóbicos do polímero e é uma interação mais fraca (DAS, 2013). Além destes dois tipos de interação de água no interior do hidrogel, ocorre ainda um terceiro fenômeno, a difusão osmótica entre as cadeias. Em oposição aos fenômenos de hidratação existem forças covalentes e estruturais dos hidrogeis, bem como os entrecruzamentos que mantêm a sua estrutura tridimensional e lhe conferem a sua capacidade elástica. Deste modo, o equilíbrio entre as forças de absorção e retenção de água são contrabalanceadas pelas forças de expansão da cadeia polimérica até que seja atingido o equilíbrio onde ocorre a máxima absorção de água (ZOHURIAAN-MEHR, KABIRI, 2008; DAS, 2013).

Com relação ao método de preparação, os hidrogeis são classificados como hidrogeis de homopolímeros, hidrogeis de copolímeros (podendo conter dois, três ou mais tipos de monômeros diferentes, onde ao menos um deles é hidrofílico), hidrogeis poliméricos interpenetrantes e hidrogeis produzidos sintetizando o hidrogel na presença de outro hidrogel já formado. Neste caso, eles podem ser produzidos a partir de blendas através de ciclos de congelamento e descongelamento, até a formação de uma rede tridimensional interligada, sendo esta técnica conhecida como *freeze-thaw* (PEPPAS; SLAUGHTER; KANZELBERGE, 2012).

De acordo com a fonte, é possível também classificar os hidrogeis em hidrogeis de origem natural e sintética. Os hidrogeis de origem natural podem ser obtidos de peptídeos, proteínas, glicoconjugados, oligossacarídeos e polissacarídeos, sendo que dentre os polissacarídeos a celulose vem se destacando na elaboração de hidrogeis. Os hidrogeis à base de celulose tem larga aplicação na engenharia de tecidos (VINATIER et al., 2009), em fármacos (CHANG et al., 2010), na purificação do sangue (YE et al., 2003), em sensores (SANNINO et al., 2007), na agricultura (IBRAHIM et al., 2007), na purificação de água (ZHOU et al., 2005) e em cromatografia (XIONG et al., 2005). Os hidrogeis de origem sintética podem ser de monômeros acrílicos, metacrílicos e poli-álcool vinílico (PVA) (ZHAO et al., 2013, WATANABE et al., 2008).

O PVA é um polímero semicristalino, hidrofílico e constituído pela repetição dos meros (CH_2CHOH). Um polímero semicristalino quando fisicamente reticulado forma cristalitos, que ancoram as cadeias da parte amorfa e se tornam os pontos de reticulação, deixando o material insolúvel em água. A cadeia do PVA pode ser linear ou ramificada, sendo majoritariamente linear (HASSAN, 2000).

Os hidrogeis com PVA se destacam pois podem ser reticulados usando vários métodos, incluindo reticulação com agentes químicos, feixe de elétrons, irradiação gama, ou por ciclos térmicos como o congelamento e descongelamento (método físico). Para aplicações biomédicas, a reticulação física tem a vantagem de evitar quantidades residuais de reticulante químico tóxico, e proporcionar hidrogeis com melhores características mecânicas do que qualquer hidrogel de PVA reticulado por qualquer das técnicas químicas ou de irradiação (IVANOV et al., 2007).

Chang, Lue, e Zhang (2008) estudaram o efeito de métodos de ligação cruzada sobre a estrutura e as propriedades de hidrogeis de celulose/PVA e relataram que hidrogeis preparados com celulose, PVA e epícloridrina tem alta capacidade de absorção, porém baixa resistência mecânica, devido a fraca ligação de hidrogênio entre celulose e PVA. Contudo, hidrogeis de celulose e PVA preparado por ciclos de congelamento/descongelamento exibem uma densa estrutura entre celulose e PVA, levando a alta força mecânica.

Além disso, os hidrogeis podem ser preparados, através de ciclos de congelamento/descongelamento, utilizando nanofibras de celulose bacteriana em combinação com PVA e apresentar propriedades mecânicas semelhantes às do tecido cardiovascular, tais como os tecidos da aorta e do coração conforme relatado por Millon e Wan (2006).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Material

Foram utilizados grãos de arroz da cultivar IRGA 417 e grãos de aveia da cultivar URS GURIA. Os grãos de arroz foram descascados em Engenho de Provas modelo Zaccaria (modelo PAZ-1-DTA, Industrias Machina Zaccaria S/A,

São Paulo, Brasil) e as cascas de aveia foram adquiridas na Indústria Cerélus Produtos Integrais, localizada na cidade de Ijuí, RS, Brasil. As cascas de arroz e de aveia foram utilizadas para o isolamento de fibras de celulose. As fibras de celulose comerciais foram adquiridas na indústria CMPC Celulose Rio-grandense, localizada em Guaíba, RS, Brasil. A celulose comercial foi usada como amostra controle para o primeiro experimento. Todos os reagentes químicos utilizados neste trabalho apresentavam grau analítico.

4.2 Métodos

4.2.1 Isolamento das fibras de celulose

As fibras de celulose das cascas de arroz e de aveia foram isoladas de acordo com os métodos descritos por Zuluaga et al. (2009) e Johar e Ahmad (2012), com algumas modificações. As cascas foram lavadas com água destilada, secas (50°C) durante 24 h e moídas. Para a remoção da hemicelulose e da lignina das cascas, foi realizado um tratamento alcalino com solução de NaOH (4% p/v) em um reator de vidro encamisado, com agitação mecânica (IKA, RW20, Alemanha) e circulação de água a 80 °C durante 4 h. No final da reação, a suspensão foi filtrada e lavada com excesso de água destilada. Esta reação foi realizada sete vezes.

Após o tratamento alcalino, foi realizado branqueamento das cascas, com o propósito de remover a lignina remanescente. O branqueamento foi realizado com a adição das cascas em uma mistura de solução com 17g de clorito de sódio em 1 L de água destilada e uma outra solução com 27 g de NaOH e 75 g de ácido acético glacial em 1 L de água. Estes materiais foram colocados em um reator de vidro encamisado com circulação de água a 90 °C durante 4 h, com agitação mecânica (IKA, RW20, Alemanha) e seguidamente filtrado no funil de Buchner e lavado com excesso de água destilada. O processo de branqueamento foi realizado quatro vezes.

O material foi seco a 50 °C em estufa com circulação forçada de ar durante 24 horas, moído e armazenados em recipientes hermeticamente fechados até à utilização.

4.2.2 Rendimento e composição química das fibras

O teor de lignina nas cascas, das fibras de celulose de arroz e de aveia e da celulose comercial foi determinado de acordo com o método TAPPI T13m-54 (TAPPI, 1991). Os teores de homocelulose (celulose + hemicelulose) e celulose foram determinados pelo método TAPPI T19m-54 (TAPPI, 1954) e o conteúdo de cinzas foi determinado pelo método da AOAC (2006).

4.2.3 Avaliações das fibras

4.2.3.1 Morfologia

A morfologia das cascas moídas de arroz e de aveia, da celulose de arroz e de aveia e da celulose comercial foi avaliada em microscópio eletrônico de varredura (JEOL JSM-6610LV, Japão) com a voltagem de aceleração de 15 kV. As imagens foram capturadas com uma ampliação de 30x.

4.2.3.2 Grupos funcionais

Os grupos funcionais das cascas de arroz e da aveia, da celulose de arroz e de aveia e da celulose comercial foram analisadas utilizando um espectrômetro (IR Prestige 21, Shimadzu Corp. Japão), com acessório de ATR (Reflectância Total Atenuada). Foram realizadas varreduras no intervalo espectral de 3600-700 cm^{-1} e recolhidas 30 leituras a uma resolução de 4 cm^{-1} .

4.2.3.3 Cristalinidade relativa

A cristalinidade relativa das cascas de arroz e de aveia, da celulose de arroz e de aveia e da celulose comercial foi avaliada por difração de raios-X, utilizando um difratômetro de raios-X (XRD-6000, Shimadzu, Brasil), com intervalo de varredura entre 5° e 40° (2 θ). O cálculo da cristalinidade relativa das fibras foi realizado de acordo com o método descrito por Segal, Creely, Martin e Conrad (1959).

4.2.3.4 Propriedades termogravimétrica

A estabilidade térmica das cascas de arroz e de aveia, da celulose de arroz e de aveia e da celulose comercial foi determinada usando um analisador termogravimétrico (TGA) (TA-60WS, Shimadzu, Kyoto, Japão). Uma amostra

foi aquecida de 30 °C a 600 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. Utilizou-se um fluxo de 50 mL.min⁻¹ de nitrogênio gasoso.

4.2.4 Preparação dos hidrogéis de fibras de celulose

As fibras de celulose obtidas a partir das cascas de arroz e de aveia foram usadas para a síntese de hidrogéis usando poli (álcool vinílico) (PVA) como agente de reticulação. Foram realizados testes preliminares a fim de obter um hidrogel de celulose comercial. No entanto, o hidrogel não apresentou uma estrutura compacta, mostrando fragilidade estrutural. Este comportamento pode estar relacionado à baixa cristalinidade, morfologia da fibra e baixa interação entre os polímeros (celulose e PVA). Diante disto, não foram preparados hidrogéis de celulose comercial. Para os hidrogéis elaborados com fibras de celulose de arroz e de aveia, foi preparado uma mistura de 7 g de fibras de celulose para 100 mL de água destilada mantida em agitação (Velp Scientifica, enzimática Digestor-GDE, Itália) a 35 °C durante 1 h.

Uma dispersão aquosa de PVA a 21% (p/v) foi preparada e mantida em agitação magnética a 90 °C durante 1 h (Velp Scientifica, enzimática Digestor-GDE, Itália). As duas dispersões, celulose e PVA, foram misturados e agitados até homogeneização completa para obter o gel. Depois adicionou-se em placas de acrílico 25 g do gel com posterior reticulação física. A reticulação física consiste no congelamento do gel à temperatura de -20°C e descongelamento total à temperatura ambiente (25 °C). Este processo de congelamento-descongelamento foi realizado cinco vezes, após reticulação do hidrogel foi novamente congelado em ultra freezer e liofilizado.

4.2.5 Avaliações dos hidrogéis de fibras de celulose

4.2.5.1 Morfologia

A morfologia dos hidrogéis de celulose de arroz e de aveia foram visualizados utilizando microscópio eletrônico de varredura (JEOL JSM-6610LV, Japão) de acordo com o método proposto por Wang, Zhou e Xiao (2013). As amostras de hidrogel foram fraturadas com nitrogênio líquido e metalizadas por metalizador (DENTON VACUUM DESK V · RMC KNIFEMAKER GKM-2 GLASS) com uma fina película de ouro sobre a sua

superfície. A tensão de aceleração foi de 15 kV e as imagens foram capturadas com uma ampliação de 50x e 100x.

4.2.5.2 Grupos funcionais

Os hidrogéis de celulose de arroz e de aveia foram analisados com um espectrômetro (IR Prestige 21, Shimadzu Corp., Japão) com acessório de ATR (Reflectância Total Atenuada). Foram realizadas varreduras no intervalo espectral de 3600-700 cm^{-1} e recolhidas 30 leituras a uma resolução de 2 cm^{-1} .

4.2.5.3 Cristalinidade relativa

A cristalinidade relativa dos hidrogéis foi avaliada por meio de difração de raios-X. A análise foi realizada no difratômetro de raios-X (XRD-6000, Shimadzu, Brasil) com intervalo de varredura entre 5 e 40° (2θ). O cálculo da cristalinidade relativa (CR) dos hidrogéis foi realizada de acordo com o método descrito por Rabek (1980) pela equação: $CR (\%) = (Ac / (Aa + Ac)) * 100$; onde Ac é a área da fase cristalina; Aa corresponde a área da fase amorfa sobre os difratogramas de raios-X.

4.2.5.4 Propriedades termogravimétricas

A estabilidade térmica dos hidrogéis foi determinada utilizando um analisador termogravimétrico (TGA) (TA-60WS, Shimadzu, Kyoto, Japão). Uma amostra de 5 mg de hidrogel foi aquecida de 30 °C a 600 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ utilizando um fluxo de 50 mL.min⁻¹ de nitrogênio gasoso.

4.2.5.5 Capacidade de absorção de água

A capacidade de absorção de água dos hidrogéis de celulose de arroz e de aveia foi avaliada em água destilada de acordo com o método descrito por Demitri, Scalera, Madaghiele, Sannino e Maffezzoli (2013), com algumas modificações. A capacidade de absorção de água dos hidrogéis foi medida por pesagem das amostras antes e após a imersão em água a 4 °C, 25 °C e 45 °C, durante 24 h. A capacidade de absorção foi definida pela Equação 1 :

$$\text{Capacidade Absorção} = \frac{(\text{peso final} - \text{peso inicial})}{\text{peso inicial}} \times 100 \quad \text{Eq. (1)}$$

Onde:

Peso inicial = peso do hidrogel seco (g)

Peso final = peso do hidrogel hidratado (g)

4.2.5.6 Estabilidade coloidal

A estabilidade da suspensão do hidrogel em água (0,1%) foi avaliada através do potencial zeta usando o equipamento *Zetasizer Nanoseries Nano-Z* (Malvern Instruments, Inglaterra), a 25 °C e ângulo de 90°.

4.2.6 Obtenção de nanocristais de celulose

Os nanocristais de celulose de arroz e de aveia foram obtidos de acordo com o método descrito por Paakko et al. (2007), com algumas adaptações. Em 100 g de celulose foram adicionados 2 L de solução tampão de acetado de sódio (0,05 mol.L⁻¹) a pH 5 e 2 mL da enzima *celulase reesei sigma* (v/p). A mistura foi mantida a 37 °C em banho termostático com agitação mecânica durante 5 dias. Após a hidrólise enzimática, a mistura foi homogeneizada em 30 ciclos a uma pressão de 15 MPa em homogeneizador de alta pressão (EmulsiFlex - C3, Avestin) para a individualização dos nanocristais. Os nanocristais foram armazenados sob refrigeração para posterior análises sendo que parte destes foram liofilizados para a elaboração dos hidrogéis.

4.2.7 Avaliações dos nanocristais de celulose

4.2.7.1 Morfologia

A morfologia dos nanocristais de celulose de arroz e de aveia foi avaliada em microscópio eletrônico de varredura (MEV) (JEOL JSM-6610LV, Japão) com a voltagem de aceleração de 15 kV. As imagens foram capturadas com uma ampliação de 30x. A morfologia dos nanocristais de celulose também foi visualizada em microscópio eletrônico de transmissão (MET) (JEOL, JEM-1400) com voltagem de aceleração de 150 kV. As imagens foram capturadas com uma ampliação de 150000x em uma escala de 100 nm.

4.2.7.2 Tamanho de partícula

A análise do tamanho de partícula foi feita com auxílio do *Software ImageJ*, onde foi analisado o diâmetro ou maior dimensão de 250 partículas, individualmente, utilizando as imagens de MET. O tamanho médio das partículas foi determinado a partir de uma distribuição de frequência em que foi aplicada uma função normal para extrair a média e o desvio padrão.

4.2.8 Preparação dos hidrogéis de nanocristais de celulose

Os nanocristais de celulose de arroz e de aveia foram usados para a síntese de hidrogéis usando poli (álcool vinílico) (PVA) como agente de reticulação. Foi preparada uma suspensão de 1 g de nanocristais de celulose liofilizados em 50 mL de água destilada mantida em agitação (Velp Scientifica, enzimática Digestor-GDE, Itália) a 35 °C durante 1 h.

Uma solução de 3 g de PVA para 50 mL de água foi preparada e mantida em agitação magnética a 90°C durante 1 h (Velp Scientifica, enzimática Digestor-GDE, Itália). As duas dispersões, celulose e PVA, foram misturadas e agitadas até homogeneização completa para obter o gel. Depois adicionou-se em placas de acrílico 25 g do gel com posterior reticulação física. A reticulação física consiste no congelamento do gel à temperatura de -20°C e descongelamento total à temperatura ambiente. Este processo de congelamento-descongelamento foi realizado cinco vezes. Após a reticulação o hidrogel foi novamente congelado em ultra freezer e liofilizado.

4.2.9 Avaliações dos hidrogéis de nanocristais de celulose

4.2.9.1 Morfologia

A morfologia dos hidrogéis de nanocristais de celulose de arroz e de aveia foi avaliada utilizando microscópio eletrônico de varredura, conforme descrito no item 4.2.5.1.

4.2.9.2 Capacidade de absorção de água

A capacidade de absorção de água dos hidrogéis de nanocristais de celulose de arroz e de aveia foi determinada conforme descrito no item 4.2.5.5.

No entanto, a capacidade de absorção de água dos hidrogeis de nanocristais foi avaliada, apenas na temperatura de 25 °C.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Rendimento e composição química das fibras

A composição química das cascas de arroz e de aveia, das fibras de celulose de arroz, aveia e comercial está apresentada na Tabela 1.

Tabela 1. Teor de celulose, hemicelulose, lignina e cinzas das cascas de arroz e de aveia e das fibras de celulose de arroz, aveia e comercial.

Fibras ^a	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)	Cinzas (%)
Celulose de arroz	93,1 ^b	4,2 ^a	0,8 ^b	1,9 ^b
Celulose de aveia	94,1 ^a	1,4 ^b	1,0 ^a	3,5 ^a
Celulose comercial	93,1 ^b	4,2 ^a	0,8 ^b	1,9 ^b
Casca de arroz	51,5 [*]	21,0 [*]	10,9 [*]	16,6 [*]
Casca de aveia	40,1 [*]	25,1 [*]	26,1 [*]	8,7 [*]

^a Resultados são médias de três determinações. Valores com letras diferentes na mesma coluna, entre as fibras de celulose, são significativamente diferentes ($p < 0,05$). * e ^{ns}, significativo e não significativo, respectivamente, pelo teste t ($p \leq 0,05$), entre as duas fontes de cascas.

As cascas de arroz apresentaram 51,5% de celulose, enquanto as cascas de aveia, 40,1% (Tabela 1). No entanto, em estudos de Johar et al. (2012) e Tamanini et al. (2004), foram encontrados valores menores de celulose nas cascas de arroz (35%) e aveia (29%). Estas diferenças podem ser atribuídas a condições climáticas e geográficas, bem como ao método de preparação da amostra e de extração (CHANDRASEKHAR et al., 2003).

No presente trabalho também se verificou que ocorreram diferenças entre o teor de lignina e de cinzas nas cascas de arroz e aveia, onde a maior quantidade de lignina foi verificada nas cascas de aveia, por outro lado, o teor de cinzas foi maior no casca de arroz. De acordo Johar et al. (2012) o conteúdo

de cinzas na casca de arroz é suportado pela alto teor de sílica presente na amostra.

As fibras de celulose obtidas a partir das cascas de arroz e de aveia apresentaram alto grau de pureza, devido ao elevado teor de celulose (acima de 93%) e baixo teor de hemicelulose, lignina e cinzas, com composição química semelhante à celulose comercial (Tabela 1). Portanto, o método utilizado para a o isolamento das fibras foi satisfatório. O rendimento de extração de celulose da casca de arroz foi de 19,8 g de celulose/100 g de casca de arroz e para casca de aveia foi de 18,4 g de celulose/100 g de casca de aveia. Resultados semelhantes foram obtidos por Johar et al. (2012), que caracterizaram e extraíram fibras de celulose a partir de casca de arroz e relataram que, após branqueamento foram removidos hemicelulose e lignina, o que resultou em 96% de fibras de celulose de arroz. O grau de pureza de celulose varia dependendo da fonte de extração, da composição de matéria-prima, e da organização estrutural das moléculas. Jankauskiene et al. (2015) extraíram fibras de celulose a partir de cânhamo e encontraram 81,7% de celulose.

5.2 Avaliação das fibras

5.2.1 Morfologia das fibras

A morfologia das cascas moídas de arroz e de aveia, das fibras de celulose de arroz, aveia e celulose comercial foi observada em microscopia eletrônica de varredura (MEV) com magnificação 30x, conforme ilustrado na Figura 1.

As cascas de arroz e de aveia moídas (Figuras 1A e 1C) apresentaram uma estrutura mais compacta, com a superfície externa irregular quando comparadas a superfície das fibras de celulose de arroz e de aveia (Figuras 1B e 1D) em que foi observada uma estrutura filamentosa, estrutura menos compactada e apresenta desagregação estrutural. Essa desagregação da estrutura é devido, principalmente à remoção da hemicelulose e da lignina (ALEMDAR; SAIN, 2008). As fibras de celulose de arroz e de aveia (Figura 1B e 1D) apresentaram estrutura semelhante as fibras de celulose comercial (Figura 1E), confirmando o elevado grau de pureza da celulose e a eficiência do método de extração. Também foi observada aglomeração entre as fibras de

celulose (Figuras 1B, 1D e 1E), o que pode ser atribuído à superfície altamente polar destas fibras, que provoca agregações interfibrilares por ligações de hidrogênio (HALAL et al., 2015).

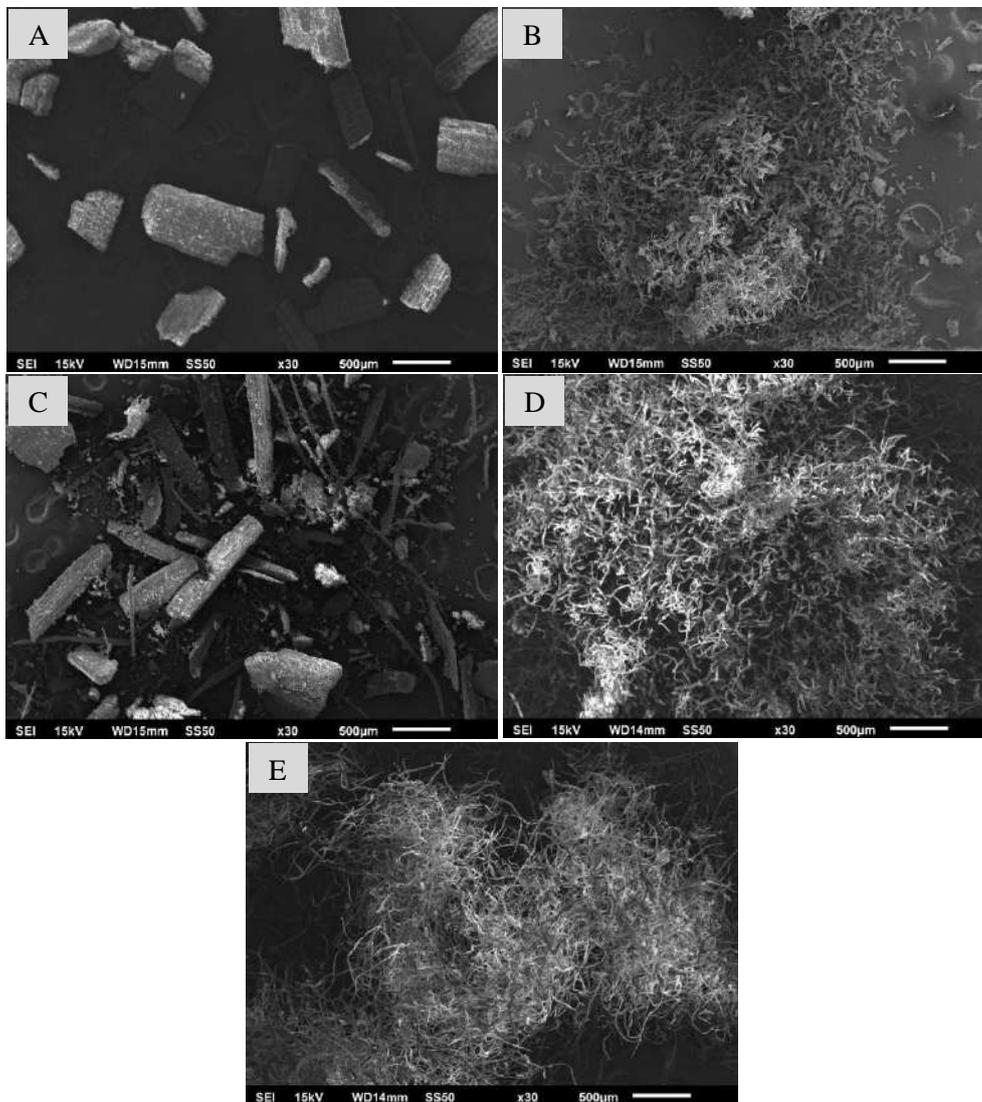


Figura 1 Micrografias das cascas de arroz e da celulose de arroz (Figuras A e B, respectivamente), das cascas de aveia e da celulose de aveia (Figuras C e D, respectivamente) e da celulose comercial (E).

5.2.2 Grupos funcionais

Os espectros das cascas de arroz e de aveia e os espectros das fibras de celulose de arroz, de aveia e comercial, analisados por FTIR, estão apresentados na Figura 2. Os espectros mostraram bandas dos grupos

funcionais característico dos componentes das fibras lignocelulósicas (celulose, hemicelulose e lignina).

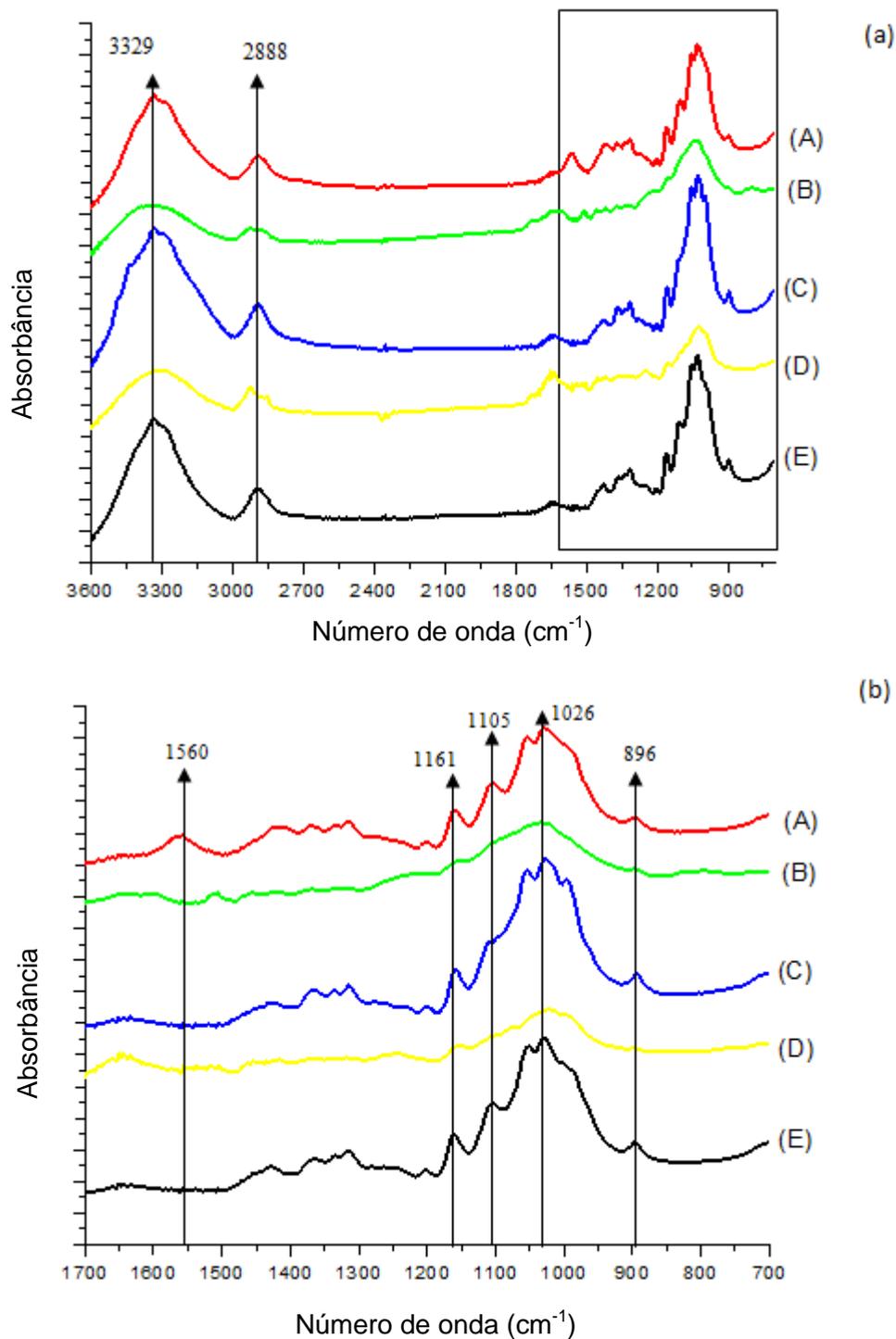


Figura 2. (a) Espectros de FTIR das fibras de celulose arroz (A), casca de arroz (B), celulose de aveia (C), de casca de aveia (D) e de celulose comercial (E) na região entre 3600 cm^{-1} e 700 cm^{-1} . (b) Espectros mostrando a expansão da região entre 1700 cm^{-1} e 700 cm^{-1} .

Estes componentes apresentam em suas estruturas principalmente alcanos, grupos aromáticos e diferentes grupos funcionais, como éster, cetona e álcool. Em estudos com fibras de celulose de cevada, Halal et al. (2015) observaram bandas em 3330 cm^{-1} e 2900 cm^{-1} e relacionaram aos estiramentos das ligações O-H e C-H, respectivamente. Os espectros das fibras de celulose de arroz e de aveia (Figuras 2A e 2C) mostraram bandas a 1161 cm^{-1} e 1105 cm^{-1} mais definidas que os espectros das fibras das cascas de arroz e de aveia (Figuras 2B e 2D). De acordo com os mesmos autores, a banda a 1161 cm^{-1} é relacionada com as vibrações do carbono C3 da celulose e a banda a 1105 cm^{-1} é referente à vibração das ligações glicosídicas C-O-C da celulose.

A presença dos grupos funcionais referente a celulose, também foi detectada a partir das bandas 1026 cm^{-1} e 896 cm^{-1} (Figura 2), porém os espectros das fibras de celulose de arroz e de aveia apresentaram melhores resolução destas bandas (Figuras 2A e 2C), quando comparados aos espectros das fibras das cascas de arroz e de aveia (Figuras 2B e 2D). Alemdar e Sain (2008) que isolaram e caracterizaram fibras de palha de trigo e tegumento de soja associaram o aparecimento de bandas semelhantes (1058 e 896 cm^{-1}) à deformação vibracional C-O e C-H da celulose. A intensidade dos picos evidenciados nas fibras de celulose de arroz e de aveia (Figuras 2A e B) sugeriram que as fibras de celulose obtidas apresentaram alto grau de pureza, o que também pode ser confirmado pela composição química (Tabela 1).

5.2.3 Cristalinidade relativa das fibras

A cristalinidade relativa e os difratogramas de raio-X das cascas de arroz e de aveia, e das fibras de celulose de arroz, aveia e comercial estão apresentados na Figura 3.

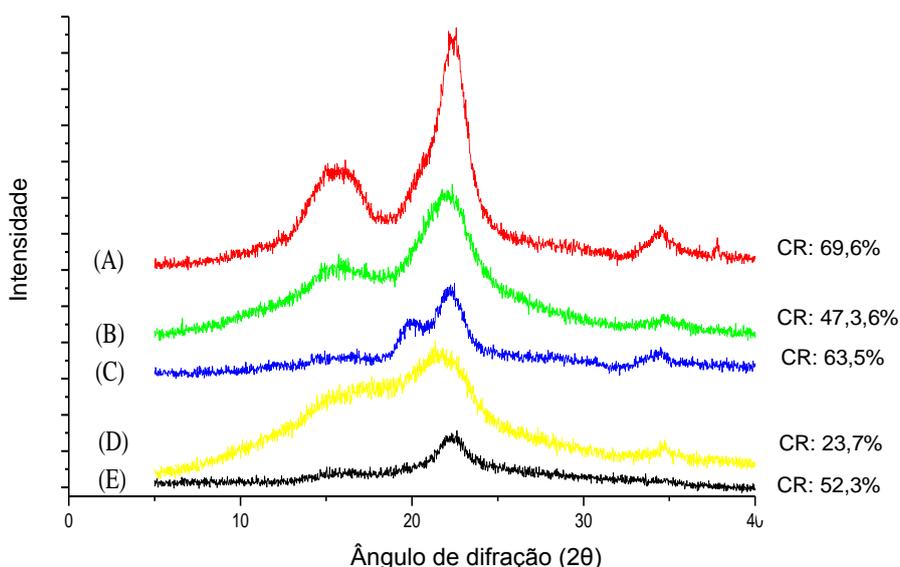


Figura 3. Cristalinidade relativa (CR) e o padrão de difração de raio-X das fibras de celulose de arroz (A), fibras da casca de arroz (B), fibra de celulose da aveia (C), fibras da casca de aveia (D) e fibra de celulose comercial (E).

Os perfis de difração de raio-X mostraram a presença de três picos (Figura 3) característicos de materiais lignocelulósicos (Halal et al., 2015). As cascas de arroz apresentaram picos em $2\theta = 15,8^\circ$, $22,5^\circ$, $34,4^\circ$ e as cascas de aveia apresentaram picos em $2\theta = 17,5^\circ$, $21,5^\circ$ e 34° . Johar et al. (2012) caracterizaram fibras de celulose extraídas das cascas de arroz e encontraram picos da fase cristalina em $2\theta=16^\circ$, 22° e 35° . Segundo esses autores, esses picos são característicos de celulose do tipo I.

As fibras de celulose das cascas de arroz e de aveia apresentaram maior cristalinidade relativa em relação as respectivas cascas (Figura 3), evidenciada pela remoção da maior parte da lignina e da hemicelulose, que foi induzida pelo tratamento de branqueamento realizado com clorito de sódio, como verificado na Tabela 1. De acordo com Abraham et al. (2011), a remoção de lignina promove aumento do índice de cristalinidade. A cristalinidade de materiais lignocelulósicos é devido a presença da celulose que tem estrutura cristalina, enquanto que outros componentes, tais como hemicelulose e lignina são amorfas. A estrutura cristalina da celulose está relacionada com as ligações de hidrogênio e forças de Van der Waals entre as cadeias adjacentes.

Apesar de existir uma relação entre o teor de celulose e lignina com a cristalinidade relativa das fibras de celulose, foi observado que estes teores foram semelhantes entre as amostras (Tabela 1). No entanto, as diferenças de cristalinidade relativa entre as diferentes fibras de celulosas podem ser atribuídas à variação da origem e processamento, visto que a celulose comercial é obtida a partir de árvores, que apresentam cristalinidade em torno de 40% (SILVA et al., 2009). Com isso, sugere-se que celulose obtida de cascas apresentam maior cristalinidade relativa em relação a celulose de origem de árvores.

5.2.4 Propriedades termogravimétricas

As propriedades termogravimétricas das cascas de arroz e de aveia e das fibras de celulose de arroz, aveia e comercial estão apresentadas na

Tabela 2. Os parâmetros avaliados foram temperatura inicial 30 °C (T_{inicial}) e final (T_{final}) de decomposição e percentuais de resíduos em temperaturas de 300 °C, 400 °C e 500°C.

A decomposição térmica dos constituintes tanto da casca quanto das diferentes celuloses inicia acima de 200 °C e refere-se a clivagem das cadeias de celulose, hemicelulose e lignina (ROSA et al., 2012).

Tabela 2. Propriedades termogravimétricas das cascas de arroz e de aveia, e das fibras de celulose de arroz, de aveia e comercial.

Fibras	T_{inicial} (°C)	T_{final} (°C)	Resíduos (%)		
			300 °C	400 °C	500 °C
Casca de arroz	282,0	329,9	70,9	36,5	16,9
Celulose de arroz	277,3	329,4	61,9	35,5	26,0
Casca de aveia	272,0	331,9	64,9	34,2	22,4
Celulose de aveia	302,8	333,6	80,0	20,0	12,7
Celulose comercial	336,7	365,0	90,1	18,8	9,1

As cascas de arroz apresentaram temperatura inicial de decomposição maior do que as fibras de celulose de arroz. Em relação ao percentual de resíduos a 300°C, foi verificado o mesmo comportamento, no entanto, 400°C o percentual de resíduos foi praticamente o mesmo para ambas amostras. A maior estabilidade térmica da casca em relação a celulose de arroz pode ser atribuída a presença de materiais não celulósicos presentes na casca de arroz (Tabela 1), como relatado por Johar et al. (2012). A temperatura final de decomposição da celulose de arroz foi 329,4 °C, resultado semelhante ao encontrado em celulose de arroz, avaliada nas mesma condições, no estudo de Rosa et al. (2012).

Ao contrário das cascas de arroz, as cascas de aveia apresentaram temperatura inicial de decomposição menor que as fibras de celulose de aveia, mostrando que a celulose de aveia é mais estável quando comparado a sua casca (Tabela 2). Também foi verificado que de 30 a 300°C a celulose de aveia apresentou maior estabilidade térmica do que sua casca. Como mencionado

anteriormente a presença de compostos não celulósicos podem influenciar na estabilidade térmica das fibras. No entanto, outros fatores como presença de substâncias ligadas a superfícies microfibrilares e tamanho do cristal da celulose podem afetar a estabilidade térmica (VIL et al., 2011; KIM; EOM; WADA, 2010).

Nos intervalos de temperatura de 30 a 400°C e de 30 a 500°C o percentual de resíduos da celulose foi menor do que da casca de aveia. A celulose se decompõe após 220°C, sendo decomposta primeiramente a estrutura amorfa da celulose e após a cristalina. A hemicelulose também pode começar a se decompor a esta temperatura, no entanto a lignina começa a se decompor a partir de 400°C (WONG; SHANKS; HODZIC, 2004). Com isso, sugere-se que a lignina presente na celulose de aveia sofreu decomposição mais facilmente do que a lignina presente na celulose de arroz, uma vez que de 30 a 500°C não houve diferença no teor residual entre a casca e a celulose de arroz, por outro lado, o percentual de resíduo de celulose de aveia foi menor que o da casca.

A celulose comercial apresentou maior temperatura de decomposição inicial e maior intervalo de temperatura ($T_{\text{final}} - T_{\text{inicial}}$) (Tabela 2) comparada as demais fibras de celulose, portanto essas fibras necessitam de uma quantidade maior de energia para iniciar o processo de decomposição térmica das cadeias presentes na celulose (CORRÊA et al., 2010, MANDAL; CHAKRABARTY, 2014). De acordo com Alemdar e Sain (2008) e Liu et al. (2013), a estabilidade térmica das fibras está relacionada ao índice de cristalinidade, uma vez que quanto maior o índice de cristalinidade maior a estabilidade térmica da amostra.

5.3 Avaliações dos hidrogeis de fibras de celulose

5.3.1 Morfologia

A morfologia dos hidrogeis de celulose de arroz e de aveia foi observada em microscopia eletrônica de varredura conforme mostrada na Figura 4. O hidrogel preparado a partir de fibras de celulose de arroz (Figuras 4 A e 4B) apresentou uma estrutura de rede com uma aglomeração semelhante a

esponja, e poros menores e mais homogêneos quando comparado ao hidrogel preparado a partir de fibras de celulose de aveia (Figuras 4C e 4D).

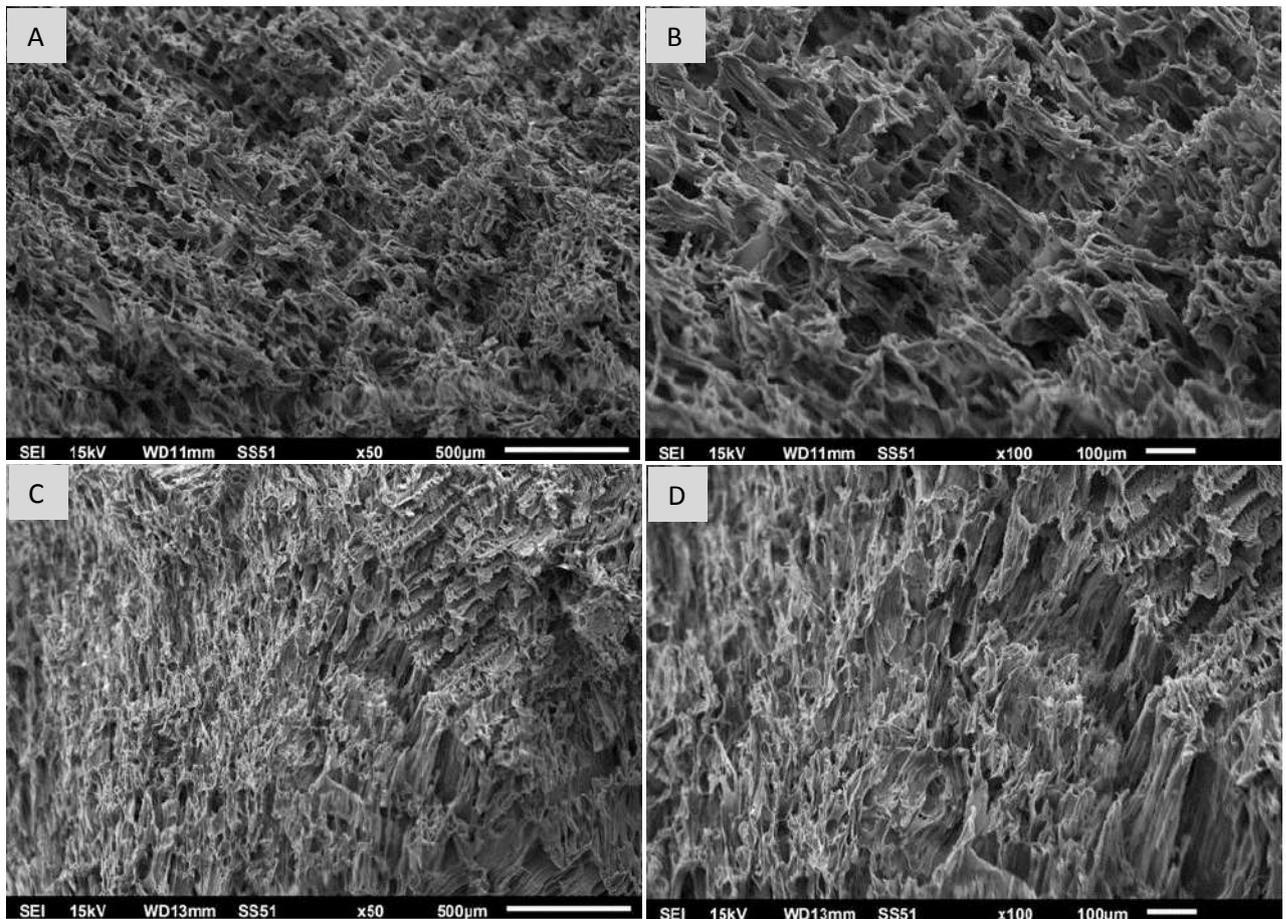


Figura 4. Micrografias dos hidrogéis de fibras de celulose de arroz e da aveia (Figuras A e C, respectivamente, em magnificação 50x) e (Figuras B e D, respectivamente, na magnificação de 100x).

Chang et al. (2010) estudaram a estrutura de hidrogéis preparados com diferentes teores de celulose dissolvidas em solução de NaOH/urea e reticulados quimicamente com epícloridrina e relataram estrutura interna macroporosa, variação no tamanho dos poros conforme o aumento da concentração de celulose e semelhança estrutural com fibras de celulose justificado pelo processo de reticulação que ocorreu de forma lenta com forte auto-associação das cadeias de celulose à temperaturas baixas.

Poletto et al. (2012) relataram que as propriedades físicas e mecânicas das fibras de celulose são influenciadas, principalmente, pela sua composição. Fuqua, Huo e Ulven (2012) afirmaram que as propriedades físicas das fibras

não estão apenas relacionadas com os seus constituintes químicos, mas também depende de fatores, tais como a fonte de fibra, o tamanho, a localização das fibras da planta e os métodos de processamento adotados para a extração das fibras. Portanto sugere-se que a diferença estrutural dos hidrogéis do presente estudo foi influenciado pelas propriedades das diferentes fibras de celulose.

5.3.3 Grupos funcionais

Os espectros dos hidrogéis de celulose de arroz e de aveia e o espectro do álcool polivinílico (PVA), analisados por FTIR, estão mostrados na Figura 5.

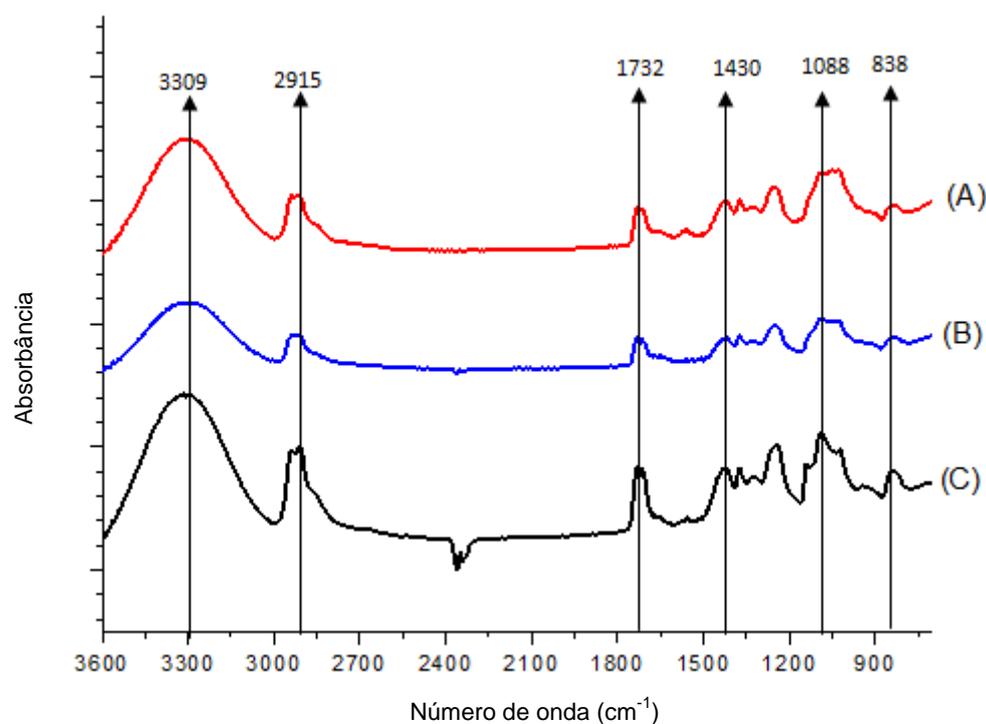


Figura 5. Espectros de FTIR do hidrogel de celulose de arroz (A), do hidrogel de celulose de aveia (B) e do álcool polivinílico (C).

Os espectros dos hidrogéis e do PVA apresentaram bandas em 3309 cm^{-1} conforme Hebeish et al. (2014) esta banda está relacionada ao estiramento OH^- , enquanto que a banda a 2915 cm^{-1} representa o estiramento CH dos grupos metila do PVA e banda em torno de 1732 cm^{-1} está relacionada ao acetato residual de PVA na matriz do hidrogel, demonstrado pelo

estiramento C-O demonstrado por (THOMAS et al., 2001). De acordo com Chang et al. (2007), a absorção em 1430 cm^{-1} também está associada ao grupo C-O.

A interação entre o PVA e a celulose foi confirmada através da banda 1088 cm^{-1} de C-O, que no espectro do PVA se mostra mais intensa e nos hidrogéis de arroz e de aveia houve um deslocamento. A intensidade da banda em torno de 838 cm^{-1} presente no PVA (Figura 5C) foi gradualmente reduzida nos espectros dos hidrogéis de celulose de arroz e de aveia, provavelmente, devido à interação entre a celulose e o PVA conforme relatado por Peresin et al. (2010) e Mandal e Chakrabarty (2014).

5.3.4 Cristalinidade relativa

Os difratogramas de raio-X dos hidrogéis e do PVA estão apresentados na Figura 6. Os picos de difração $2\theta = 22,3^\circ$ e $2\theta = 21,89^\circ$ dos hidrogéis de celulose de arroz e de aveia, respectivamente (Figuras 6A e 6B) correspondem a celulose II forma cristalina conforme Chang et al. (2010) que estudaram hidrogéis preparados com celulose dissolvida em solução de NaOH/ureia e reticulado com epiclorigrina, correspondem a celulose II forma cristalina.

No difratograma referente ao PVA (Figura 6C), um pico intenso em $2\theta = 19^\circ$ foi observado. Liu et al. (2013), que estudaram a influência de nanofibrilas de celulose sobre a estrutura e propriedades de nanocompósitos de PVA, atribuíram este pico a estrutura ortorrômbica semi-cristalina do PVA. Devido a interação que ocorre na matriz dos hidrogéis entre a celulose e o PVA a intensidade desse pico é reduzida nos hidrogéis.

Os hidrogéis de celulose de arroz e de aveia apresentaram menor cristalinidade relativa (13,2% e 15,4%, respectivamente) quando comparada a cristalinidade relativa do PVA (22,1%). Portanto, é possível sugerir que além da celulose, o PVA também é responsável pela cristalinidade dos hidrogéis.

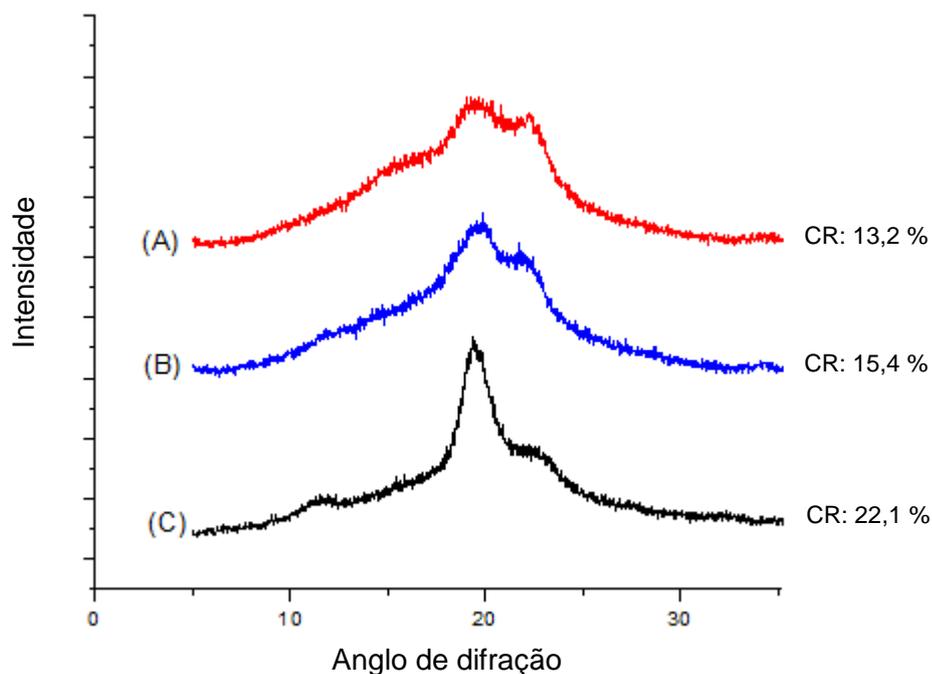


Figura 6. Cristalinidade relativa (CR) e o padrão de difração de raios-X do hidrogel de celulose arroz (A), hidrogel de celulose de aveia (B) e álcool polivinílico (C).

5.3.5 Propriedades termogravimétricas

As propriedades termogravimétricas dos hidrogéis de celulose de arroz e de aveia estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3. Propriedades termogravimétricas dos hidrogéis de celulose de arroz e de aveia.

Hidrogel	T _{inicial} (°C)	T _{final} (°C)	Resíduos (%)		
			300°C	400°C	500°C
Celulose de arroz	262,0	324,4	52,2	24,6	16,4
Celulose de aveia	316,0	372,0	85,5	26,14	12,6

O hidrogel de celulose de aveia apresentou temperatura inicial de decomposição maior do que o hidrogel de celulose de arroz (Tabela 2). Esse resultado indica que o hidrogel de celulose de aveia é mais estável termicamente que o hidrogel de celulose de arroz, provavelmente devido a fibra de celulose de aveia ser também mais estável termicamente que a fibra de

celulose de arroz (Tabela 2). O teor residual, do hidrogel de celulose de aveia, nas temperaturas de 300 °C e 400 °C foi maior, confirmando a maior estabilidade térmica em relação ao hidrogel de celulose arroz.

De acordo com Maciela et al. (2016), a decomposição dos polímeros no hidrogel a base de iotacarragenano e maghemite ocorre na temperatura de aproximadamente 230 °C e a partir da temperatura de 500 °C os compostos que se decompõem são referentes aos compostos gerados durante as fases anteriores.

Com isso sugere-se que a menor estabilidade térmica do hidrogel de celulose de arroz se deve a menor cristalinidade relativa (Figura 7) e provavelmente baixa reticulação entre os polímeros, conferindo fragilidade estrutural e menor estabilidade térmica. Porém, em geral, hidrogéis de celulose possuem boa estabilidade térmica, conforme relatado por Hebeish et al. (2014).

5.3.6 Capacidade de absorção de água

A capacidade de absorção de água em diferentes temperaturas dos hidrogéis elaborados com celulose de arroz e de aveia está apresentada na Tabela 4. O hidrogel de celulose de arroz apresentou maior capacidade de absorção de água quando analisado a 25 °C. Com o aumento da temperatura ocorre mobilidade das cadeias na matriz do hidrogel. Com isso a capacidade de absorção aumenta. No entanto, na temperatura de 45 °C a capacidade de absorção de água é reduzida provavelmente devido à quebra de ligações de hidrogênio entre as moléculas de água e as cadeias na matriz do hidrogel conforme relatado por Kayalvizhy e Pazhanisamy (2016), que estudaram a capacidade de absorção de água de hidrogéis nas temperaturas de 10 °C a 60 °C.

Tabela 4. Capacidade de absorção de água e potencial zeta dos hidrogeis de celulose de arroz e de aveia.

Temperatura (°C) ^a	Capacidade de absorção de água (%)	
	Celulose de arroz	Celulose de aveia
4	141,6 ± 2,9 ^{a*}	278,9 ± 2,0 ^{a*}
25	392,1 ± 7,8 ^{b*}	254,3 ± 8,2 ^{b*}
45	249,7 ± 5,4 ^{cns}	245,4 ± 1,4 ^{c ns}
Potencial Zeta (mV)		
25	-14,0 ^{ns}	-12,5 ^{ns}

^a Os resultados são a média de três determinações. Valores com letras diferentes na mesma coluna são significativamente diferentes ($p < 0,05$). * e ^{ns}, significativo e não significativo, respectivamente, pelo teste t ($p \leq 0,05$).

Chang et al. (2010) estudaram a capacidade de absorção de hidrogel de celulose dissolvidas em solução de NaOH/ureia e reticulados quimicamente com epícloridrina na temperatura de 25 °C por 50 horas e relataram que a capacidade de absorção de água dos hidrogeis aumentou durante 17 horas, aproximadamente, porém após este período o hidrogel entrou em estado de equilíbrio.

O hidrogel de celulose de aveia apresentou maior capacidade de absorção de água a 4 °C e isso pode ser explicado pelo fato de que a baixas temperaturas, é termodinamicamente favorável para as moléculas de água formar ligações de hidrogênio com os grupos polares do hidrogel, conforme observado por Kayalvizhy e Pazhanisamy (2016). No entanto, devido a cristalinidade das fibras de celulose de aveia ser menor que a cristalinidade das fibras de arroz (Figura 3) e também devido o hidrogel de celulose de arroz possuir estrutura mais organizada que o hidrogel de celulose de aveia (Figura 5), sugere-se que em baixas temperaturas a organização molecular do hidrogel de aveia se mantém, porém a medida que a temperatura aumenta, essa organização é reduzida, diminuindo a capacidade do hidrogel de absorver água.

Wang, Zhou e Xiao (2013) que estudaram hidrogeis de celulose atribuíram o diferente comportamento de absorção de água dos hidrogeis em

diferentes temperaturas de armazenamento, morfologia interior dos hidrogeis e o grau de reticulação ao conteúdo de celulose.

5.3.7 Estabilidade coloidal

A estabilidade coloidal dos hidrogeis foi avaliada pelo potencial zeta e os resultados estão apresentados na Tabela 4. Os hidrogeis de celulose de arroz e de aveia exibiram um potencial zeta negativo de -14,0 mV e -12,5 mV, respectivamente; estes resultados sugeriram que ambos os hidrogeis têm estabilidade coloidal. De acordo com Tibolla, Pelissari e Menegalli (2014), que investigaram o potencial de nanocristais de celulose isolados da casca de banana como agente de reforço em compósitos, altos valores de potencial zeta da suspensão coloidal estão relacionados com a suspensão mais eletricamente estável. Isto foi causado pela alta repulsão eletrostática que existia entre as fibras, proporcionando superfície para estabilizar a suspensão.

5.4 Avaliações dos nanocristais de celulose

5.4.1 Morfologia

Os nanocristais de celulose de arroz e de aveia foram visualizados em microscopia eletrônica de varredura, conforme apresentados na Figura 7. Os nanocristais de celulose de arroz e aveia apresentaram morfologia semelhante, com formatos e tamanhos irregulares. A partir da hidrólise enzimática realizada nas fibras de celulose de arroz e de aveia para obtenção dos nanocristais, foi possível observar uma redução significativa no tamanho das fibras (Figuras 1 e 7). Diversos autores relataram que o comprimento e o diâmetro dos nanocristais de celulose dependem de alguns fatores, como da biossíntese das microfibrilas de celulose, a qual depende da fonte de celulose original e do processo de extração dos nanocristais a partir das microfibrilas de celulose (MOON et al., 2011, PENG et al., 2011, SAMIR et al., 2005).

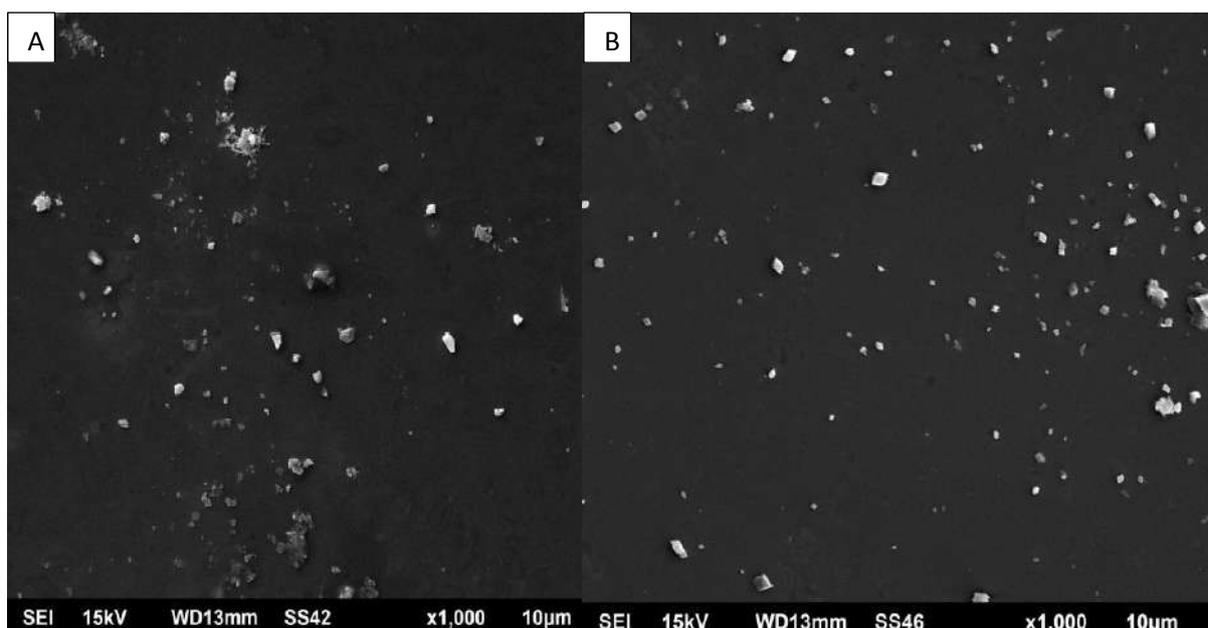


Figura 7. Micrografias obtidas pela microscopia eletrônica de varredura dos nanocristais de celulose de arroz (A) e nanocristais de celulose de aveia (B), em magnificações de x1000.

A partir da Figura 7A e 7B foi possível observar que os nanocristais de celulose aparecem individualizados, ao contrário do observado na Figura 1 em que as fibras apareceram aglomeradas. Isto é explicado pelo processo de hidrólise enzimática, que cliva os domínios amorfos e desordenados da fibra de celulose, preservando a parte cristalina da mesma, permitindo, assim, a obtenção de cristais singulares e bem definidos. Além disso, um tratamento mecânico com alta pressão auxilia na individualização dos nanocristais de celulose conferindo maior homogeneidade dos nanocristais (HABIBI et al., 2010; PENG et al., 2011; TEIXEIRA et al., 2011).

A morfologia dos nanocristais de celulose de arroz e de aveia foi visualizada também em microscópio eletrônico de transmissão conforme apresentado na Figura 8. Os nanocristais de celulose foram confirmados a partir da análise de microscopia eletrônica de transmissão, onde foi possível observar cristais isolados com contornos definidos, provavelmente devido ao rompimento das ligações glicosídicas β -1,4 durante o ataque enzimático. Além disso, os nanocristais de celulose de arroz e de aveia apresentaram formato irregular (Figuras 7A e 7B). Segundo Peng et al. (2011) e Silvério et al. (2013),

nanocristais de celulose são partículas com pelo menos uma dimensão igual ou inferior a 100 nm.

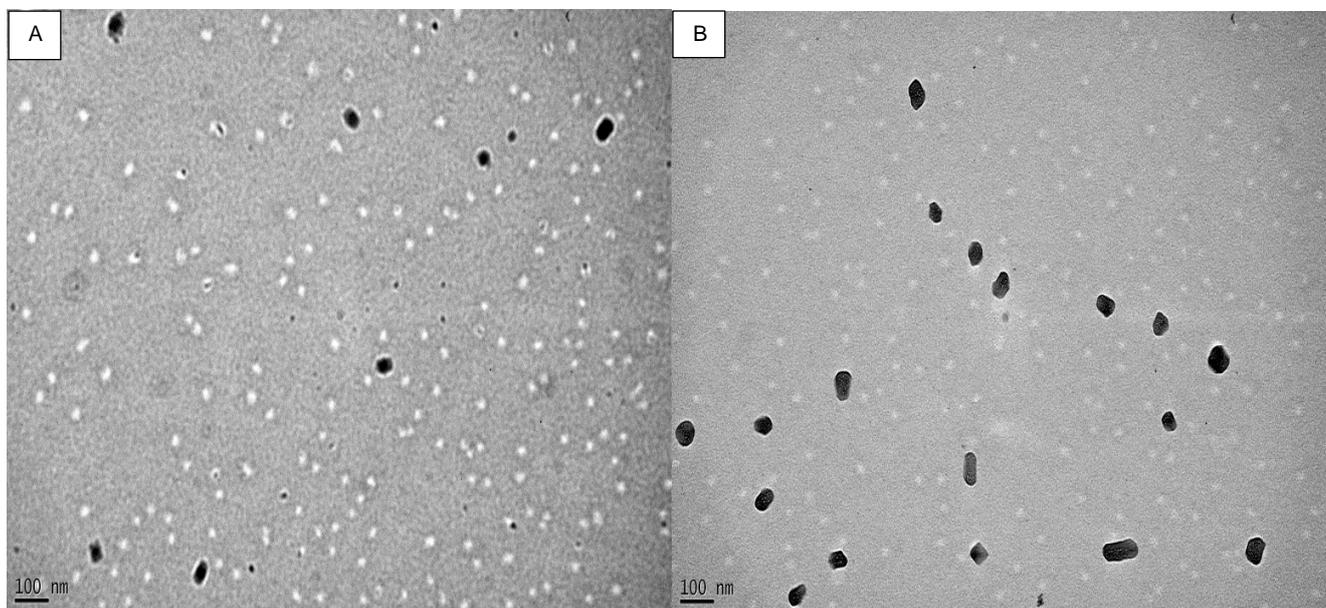


Figura 8. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão dos nanocristais de celulose de arroz (A) e nanocristais de celulose de aveia (B), em magnificações de x150.000.

Portanto, a partir das Figuras 7 e 8 é possível concluir que a hidrólise enzimática das fibras de celulose com celulase e seguida do tratamento mecânico de alta pressão reduziu o tamanho das fibras promovendo a obtenção de nanocristais de celulose.

5.4.2 Tamanho de partícula

O tamanho dos nanocristais de celulose de arroz e de aveia foram analisados a partir de histogramas baseados nas imagens de MET (Figura 8), conforme apresentado na Figura 9. Os nanocristais de celulose de arroz apresentaram tamanho médio de 24,03 nm enquanto que os nanocristais de celulose de aveia apresentaram tamanho médio de 63,21 nm. Conforme relatado anteriormente, os nanocristais de celulose são partículas com pelo menos uma dimensão igual ou inferior a 100 nm (PENG et al., 2011, SILVÉRIO et al., 2013). Poaty et al. (2014), que estudaram nanocristais de celulose *kraft* comercial, relataram tamanho de nanocristais de 140 nm. Hebeish et al. (2014),

que estudaram *nanowhiskers* de celulose de algodão obtidos por tratamento alcalino, tratamento com perborato e tratamento com ácido sulfúrico, relataram que o tamanho dos *nanowhiskers* variaram de 80–200 nm.

A partir da análise de MET (Figura 8) e do tamanho de partícula (Figura 9) se verifica que a hidrólise enzimática e o tratamento mecânico de alta pressão reduziram o tamanho das fibras numa escala nanométrica, confirmando a obtenção dos nanocristais de celulose.

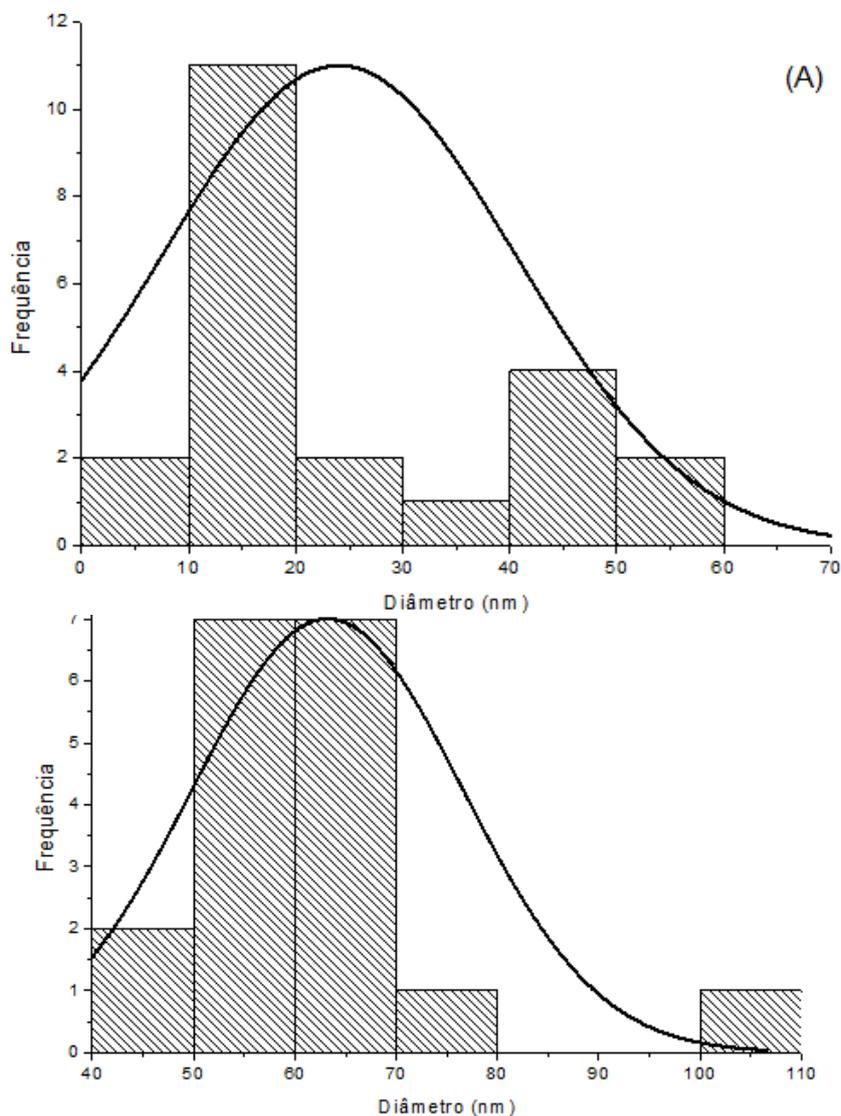


Figura 9. Histogramas com distribuição de tamanho de partícula dos nanocristais de celulose de arroz (A) e nanocristais de celulose de aveia (B).

5.5 Avaliações dos hidrogeis de nanocristais de celulose

5.5.1 Morfologia

A Figura 10 mostra os hidrogéis de nanocristais de celulose de arroz e aveia antes (Figuras 10A e 10C) e após a hidratação (Figuras 10B e 10D). Com a hidratação, os hidrogéis de nanocristais de celulose arroz e de aveia intumescem absorvendo água.

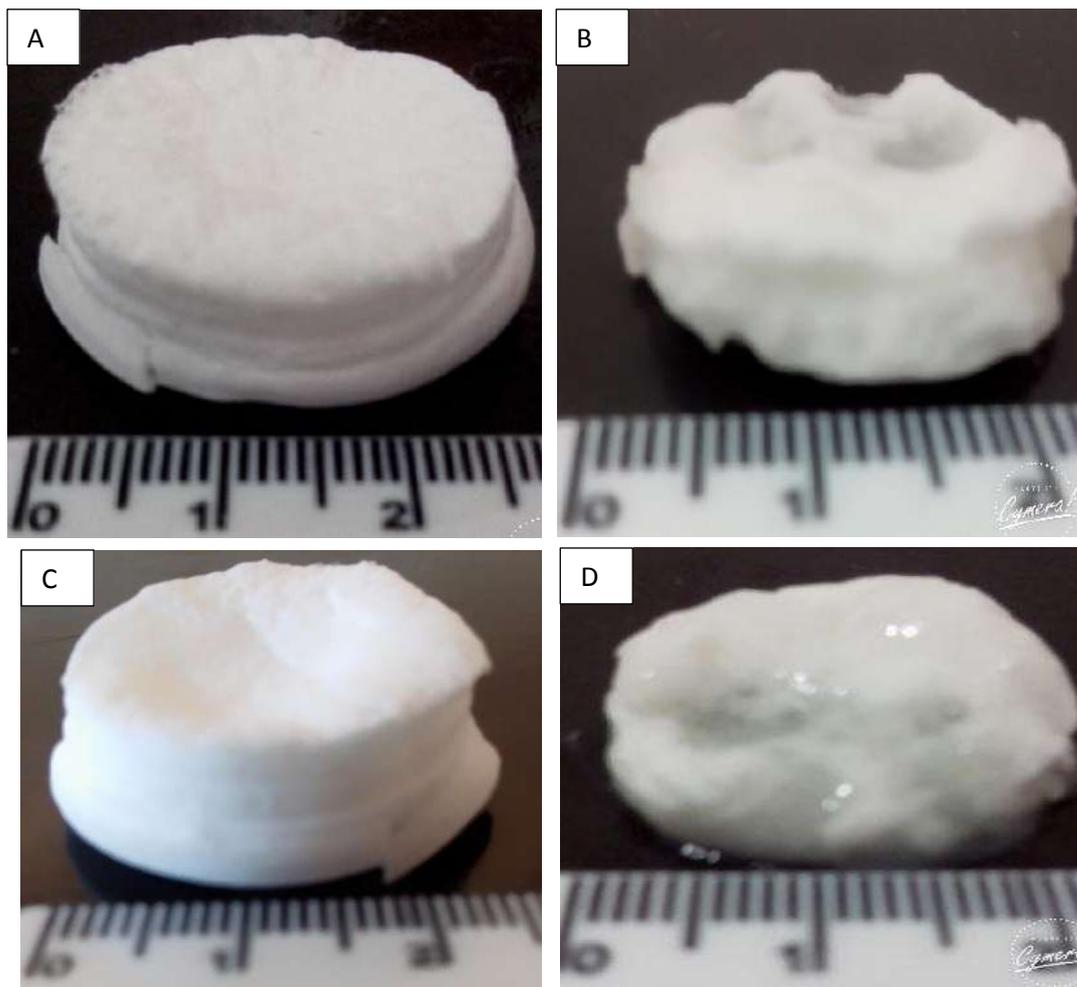


Figura 10. Hidrogel de nanocristais de celulose de arroz antes e após da hidratação (Figuras A e B, respectivamente) e hidrogel de nanocristais de celulose de aveia antes e após da hidratação (Figuras C e D, respectivamente).

É possível observar macroscopicamente que o hidrogel de arroz se manteve mais estruturado após a hidratação (Figura 10B) do que o hidrogel de aveia (Figura 10D). A morfologia dos hidrogéis de nanocristais de celulose de arroz e de aveia foi observada em microscopia eletrônica de varredura (Figura 11). O hidrogel de nanocristais de celulose de arroz apresentou estrutura de

rede mais organizada, quando comparado ao hidrogel de nanocristais de celulose de aveia (Figuras 11A e 11B, respectivamente), o qual apresenta estrutura interna macroporosa com variação no tamanho dos poros.

O hidrogel de nanocristais de celulose de arroz e o hidrogel de nanocristais de celulose de aveia não mostraram semelhança estrutural com os hidrogéis de celulose de arroz e aveia (Figura 5) visto que estes apresentaram estrutura de rede mais organizada com poros relativamente menores. Além disso o tamanho dos poros sugere que os hidrogéis de nanocristais de celulose de arroz e aveia possuem capacidade de absorção maior, visto que o tamanho e a distribuição dos poros podem determinar a quantidade e o mecanismo de absorção de água.

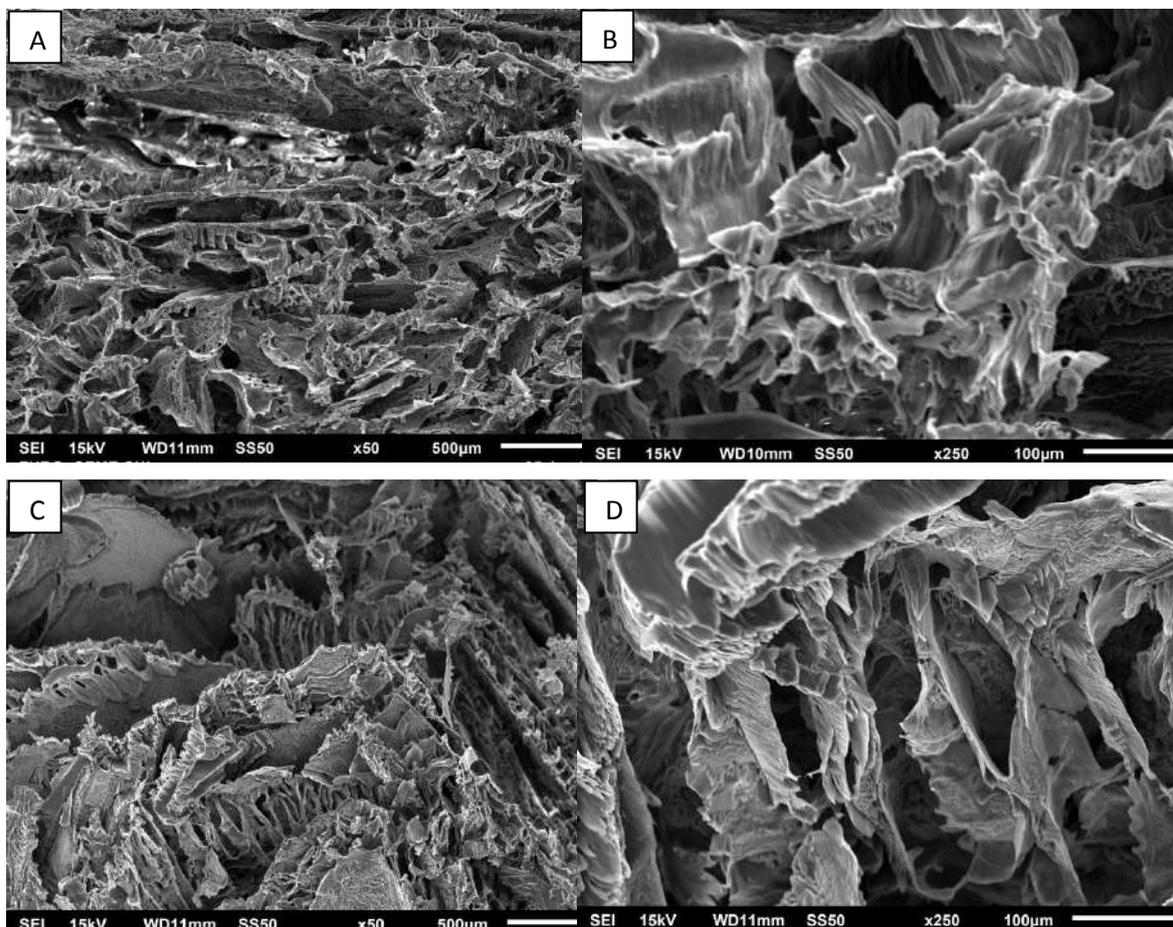


Figura 11. Micrografias dos hidrogéis de nanocristais de arroz e de aveia (Figuras A e C, respectivamente) em magnitude 50x, e (Figuras B e D, respectivamente) em magnitude de 250x.

De acordo com Spagnol et al. (2012), a presença de nanocristais de celulose na matriz de hidrogel aumenta a quantidade de grupos hidrofílicos, que tornam a difusão de líquidos para dentro da matriz mais facilmente e mais rápido, com isso o tamanho dos poros aumenta.

5.5.2 Capacidade de absorção de água

A capacidade de absorção dos hidrogéis de nanocristais de celulose de arroz e de aveia à temperatura de 25°C estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Capacidade de absorção de água dos hidrogéis de nanocristais de celulose de arroz e de aveia, analisados a 25 °C.

Hidrogel	Capacidade de absorção de água (%)
Nanocristais de celulose de arroz	357,5 ± 2,7*
Nanocristais de celulose de aveia	402,8 ± 4,5*

* e ^{ns}, significativo e não significativo, respectivamente, pelo teste t ($p \leq 0,05$).

A capacidade de absorção do hidrogel de nanocristais de celulose de aveia foi maior que o hidrogel de nanocristais de celulose de arroz (Tabela 5). A partir da Figura 12 se observa que o tamanho dos poros do hidrogel de nanocristais de aveia é maior e como relatado anteriormente, o tamanho e distribuição dos poros influencia na absorção de água. Além disso, ao comparar os hidrogéis de nanocristais de celulose (Tabela 5) com os hidrogéis de fibras de celulose (Tabela 4), é possível observar que houve aumento na capacidade absorção de água dos hidrogéis de nanocristais de celulose de aveia e conforme Spagnol et al. (2012), a introdução de nanocristais de celulose na rede de hidrogel reduz o tempo necessário para atingir a condição de equilíbrio.

6 CONCLUSÃO

O rendimento de extração da fibra de celulose da casca de arroz foi de 19,8 g/100g de casca de arroz, e o da fibra de celulose da casca de aveia foi de 18,4 g/100g de casca de aveia. As fibras de celulose de cascas de arroz e aveia apresentaram maior cristalinidade relativa do que a fibra de celulose comercial.

Não foi possível obter hidrogéis de celulose comercial. O hidrogel elaborado com fibras de celulose de aveia apresentou maior cristalinidade relativa comparado ao hidrogel de fibra de celulose de arroz. O hidrogel de celulose de aveia apresentou maior capacidade de absorção à 4°C, enquanto que o hidrogel de celulose de arroz apresentou maior capacidade de absorção à 25°C. O potencial zeta dos hidrogéis de arroz e aveia indicou que os mesmos apresentam estabilidade coloidal.

Nanocristais de celulose de arroz e de aveia foram obtidos pela hidrólise enzimática e tratamento mecânico com alta pressão, e apresentaram em média, tamanhos de partícula de 24,03 nm e 63,21 nm, respectivamente.

Os hidrogéis de nanocristais de celulose de arroz e de aveia apresentaram capacidade de absorção maior que os hidrogéis das fibras de celulose. O hidrogel de nanocristais de aveia apresentou a maior capacidade de absorção de água (402,8%) a 25 °C, do que o hidrogel de nanocristais de arroz.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABE, K., YANO, H. Formation of hydrogels from cellulose nanofibers. **Carbohydrate Polymers**, v.85, p.733-737, 2011.

ABRAHAM, E., DEEPA, B., POTHAN, L., JACOB, M., THOMAS, S., CVELBAR, U., ANANDJIWALA, R. Extraction of nanocellulose fibrils from lignocellulosic fibers: a novel approach. **Carbohydrate Polymers**, v.86, p.1468-1475, 2011.

AGUIAR, C. M. Hidrólise enzimática de resíduos lignocelulósicos utilizando celulasas produzidas pelo fungo *Aspergillus niger*. 118 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2010.

AHREM, H., PRETZEL, D., ENDRES, M., CONRAD, D., COURSEAU, J., MÜLLER, M., JAEGER, R., KAPS, C., KLEMM, D.O., KINNE, R.W. Laser-structured bacterial nanocellulose hydrogels support in growth and differentiation of chondrocytes and show potential as cartilage implants. **Acta Biomaterialia**, v.10, p.1341–1353, 2014.

ALEMDAR, A., SAIN, M. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues – wheat straw and soy hulls. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 1664-1671, 2008.

AMINABHAVI, T.M.; VIJAYA KUMAR NAIDU, B.; SUBHA, M.C.S.; SAIRAM, M.; KRISHNA RAO, V.S.K.; Novel chitosan-based pH-sensitive interpenetrating network microgels for the controlled release of cefadroxil. **Carbohydrate Polymers**, v.66, p.333-344, 2006.

AOAC - Association of Official Analytical Chemists. **Official methods of Analysis**. 18 ed. Washington DC US, 2006.

ARAÚJO, J. R., WALDMAN, W. R., DE PAOLI, M. A. Thermal properties of high density polyethylene composites with natural fibres: Coupling agent effect. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, p. 1770-1775, 2008.

BAKAR, B. H. A.; PUTRAJAYAC, R.; ABDULAZIZ, H. Malaysian Rice Husk Ash – Improving the Durability and Corrosion Resistance of Concrete: Pre-review. **Concrete Research Letters**, v. 1, p. 6-13, 2010.

BECK-CANDANEDO, S., ROMAN, M., GRAY, D. G. Effect of reaction conditions on the properties and behavior of wood cellulose nanocrystal suspensions. **Biomacromolecules**, v. 6, p. 1048-1054, 2005.

BLANCO, M. D.; REGO, J. M.; HUGLIN, M. B. Drug release with simultaneous dimensional changes from a new copolymeric hydrogel. **Polymer**, v.35, p. 3487-3491, 1994.

BOONTERM, M., SUNYADETH, S., DEDPAKDEE, S., ATHICHALINTHORN, P., PATCHARAPHUN, S., MUNGKUNG, R., TECHAPIESANCHAROENKIJ, R. Characterization and comparison of cellulose fiber extraction from rice straw by chemical treatment and thermal steam explosion. **Journal of Cleaner Production**, 2015. In press, doi:10.1016/j.jclepro.2015.09.084.

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, p. 819-829, 2001.

CALVERT, P. Hydrogels for soft machines. **Advanced Materials**, v. 21, p.743–756, 2009.

CAVALIERI, F., CHIESSI, E., FINELLI, I., NATALI, F., PARADOSSI, G., TELLING, M. F. Water, solute, and segmental dynamics in polysaccharide hydrogels. **Macromolecular Bioscience**, v.6, p.579–589, 2006.

CHANDRASEKHAR, S., SATYANARAYANA, K. G., PRAMADA, P. N., RAGHAVAN, P., GUPTA, T. N. Processing, properties and applications of reactive silica from rice husk an overview. **Journal of Materials Science**, v. 38, p. 3159-3168, 2003.

CHANG, C., ZHANG, L., ZHOU, J., ZHANG, L., KENNEDY, J.F. Structure and properties of hydrogel prepared from cellulose in NaOH/urea aqueous solutions. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, p.122-127, 2010.

CHANG, C., DUAN, B., CAI, J., ZHANG, L. Superabsorbent hydrogels based on cellulose for smart swelling and controllable delivery. **European Polymer Journal**, v. 46, p. 92-100, 2010

CHANG, Y. W., WANG, E., SHIN, G., HAN, J. E., MATHER, P. T. Poly(vinyl alcohol) (PVA)/sulfonated polyhedral oligosilsesquioxane (sPOSS) hybrid membranes for direct methanol fuel cell applications. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 18, p. 535–543, 2007.

CHANG, C., LUE, A., ZHANG, L. Effects of crosslinking methods on structure and properties of cellulose/PVA hydrogels. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 209, p. 1266-1273, 2008.

CONAB, Companhia Nacional de Abastecimento. In: Acompanhamento de safra brasileira: Grãos, quarto levantamento, janeiro/2014 / Companhia Nacional de Abastecimento. – Brasília: Conab, 2014.

CORRÊA, A.N., TEIXEIRA, E.M., PESSAN, L.A., MATTOSO, L.H.C. Cellulose nanofibers from curaua fibers. **Cellulose**, v.17, p.1183-1192, 2010.

DAS, N. Preparation methods and properties of hydrogel: a review. **International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences**, v. 5, n.3, p. 112-117, 2013.

DAS, A.M, ALI, A.A., HAZARIKA, M.P. Synthesis and characterization of cellulose acetate from rice husk: Eco-friendly condition. **Carbohydrate Polymers**, v. 112, p. 342–349, 2014.

DE MORI, C.; FONTANELI, R. S.; SANTOS, H. P. dos. Aspectos econômicos e conjunturais da cultura da aveia. **Passo Fundo: Embrapa Trigo**, p. 26, 2012.

DEMITRI, C., SCALERA, F., MADAGHIELE, M., SANNINO, A, MAFFEZZOLI, A. Potential of cellulose-based superabsorbent hydrogels as water reservoir in agriculture. **International Journal of Polymer Science**, v. 2013, p.1-6, 2013.

DONG, X. M., REVOL, J. F., GRAY, D. G. Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose. **Cellulose**, v. 5, p. 19-32, 1998.

EICHHORN, S. J. et al. Review: Current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. **Journal of Material Science**, v. 45, p.1–33, 2010.

ESRAFILI, M.D., AHMADIN, H. DFT study of O, H and C NMR chemical shifts in two forms of native cellulose, I α and I β . **Carbohydrate Polymer**, v. 347, p.99-106, 2012.

FAGURY, R. V. G. Avaliação de fibras Naturais para a fabricação de compósitos: açaí, coco e juta. 2005. 49f. Dissertação (Mestrado Engenharia Mecânica). Faculdade de Engenharia Mecânica – Universidade Federal do Pará.

Food and Agriculture Organization of the United Nations FAO (2011). Statistics Division. http://faostat3.fao.org/browse/Q/*/E Accessed 15.10.15.

Food and Agriculture Organization of the United Nations FAO (2013). Statistics Division. http://faostat3.fao.org/browse/Q/*/E Accessed 15.10.15.

FUQUA, M. A., HUO, S., ULVEN, C. A. Natural fiber reinforced composites. **Polymer Reviews**, v. 52, p. 259–320, 2012.

GURRAM, S., JULSON, J. L., MUTHUKUMARRAPAN, K., STOKKE, D. D., MAHAPATRA, A. K. Application of biorenewable fibers in composites. **The society for engineering in agricultural, food and biological systems**, v. 2, p. 1-20, 2002.

HABIBI, Y., LUCIA, L. A., ROJAS, O. J. Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly and applications. **Chemical Reviews**, v. 110, p. 3479-3500, 2010.

HALAL, S.L.M., COLUSSI, R., DEON, V.G., PINTO, V.Z., VILLANOVA, F.A., CARREÑO, N.L.V., DIAS, A.R.G., ZAVAREZE, E. R. Films based on oxidized starch and cellulose from barley. **Carbohydrate Polymers**, v. 133, p. 644–653, 2015.

HALAL, S.L.M., COLUSSI, R., PINTO, V.Z., BARTZ, J. RADUNZ, M., CARREÑO, N. L. V., DIAS, A. R. G., ZAVAREZE, E.R. Structure, morphology and functionality of acetylated and oxidised barley starches. **Food Chemistry**, v.168, p.247–256, 2015.

HASSAN, J. W. Modeling of crystal dissolution of poly(vinyl alcohol) gels produced by freezing/thawing processes. **Polymer**, v.41, p. 6729–6739, 2000.

HEBEISH, A., FARAG, SHARAF, S., SHAHEEN, T.I. Thermal responsive hydrogels based on semi interpenetrating network of poly(NIPAm) and cellulose nanowhiskers. **Carbohydrate Polymers**, v.102, p.159-166, 2014.

HELBERT, W., SUGIYAMA, J., ISHIHARA, M., YAMANAKA, S. Characterization of native crystalline cellulose in the cell walls of Oomycota. **Journal of Biotechnology**, v. 57, p. 26-37, 1997.

HOSENEY, R. C. **Principles of cereal science and technology**. Third Edition, p. 321, 2010.

IBRAHIM, S. M., EL SALMAWI, K. M., ZAHRAN, A. H. Synthesis of crosslinked superabsorbent carboxymethyl cellulose/acrylamide hydrogels through electron-

beam irradiation. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 104, p. 2003-2008, 2007.

IVANOV, C., POPA, M., IVANOV, M., POPA, A. A. Synthesis of poly (vinyl alcohol): methyl cellulose hydrogel as possible scaffolds in tissue engineering. **Journal of optoelectronics and advanced materials**, v. 9, p. 3440-3444, 2007.

JANKAUSKIENE Z., BUTKUTE, B. GRUZDEVIENE, E., CESEVICIEN, J., FERNANDO, A. L. Chemical composition and physical properties of dew- and water-retted hemp fibers. **Industrial Crops and Products**, v. 75, p. 206–211, 2015.

JOHAR, N., AHMAD, I. Morphological, thermal, and mechanical properties of starch films reinforced by cellulose nanocrystals from rice husks. **BioResources**, v. 7, p. 5469-5477, 2012.

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

JOHN, M. J., THOMAS, S. Biofibres and biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 71, p. 343–364, 2008.

KAYALVIZHYA, E., PAZHANISAMY, P. Swelling behavior of poly (N-cyclohexylacrylamide-co-Acrylamide/AMPSNa) gold Nanocomposite hydrogels. **International Journal of Biological Macromolecules**, *In press*, 2016 doi:10.1016/j.ijbiomac.2016.01.047

KIM, U., EOM, S. H., WADA, M. Thermal decomposition of native cellulose: Influence on crystalline size. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, p. 778–781, 2010.

KLEM, D., HEUBLEIN, B., FINK, H., BOHN, A. Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angewandte Chemie International** v. 44, p. 3358 - 3393, 2005.

LANGAN, P., NISHIYAMA, Y., CHANZY, H. X-ray structure of mercerized cellulose II at 1 Å resolution. **Biomacromolecules** v.2, p.410-416, 2001.

LIM, J.S., ABDUL MANAN, Z., WAN ALWI, S.R., HASHIM. H.A. Review on utilisation of biomass from rice industry as a source of renewable energy. **Renewable Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 3084–3094, 2012.

LIU, D., SUN, X., TIAN, H., MAITI, S. Effects of cellulose nanofibrils on the structure and properties on PVA nanocomposites. **Cellulose**, v. 20, p. 2981-2989, 2013.

LIU, Y.-Y., FAN, X.-D. Synthesis, properties and controlled release behaviors of hydrogel networks using cyclodextrin as pendant groups. **Biomaterials**, v. 26, p. 6367–6374, 2005.

MANDAL, A., CHAKRABARTY, D. Studies on the mechanical, thermal, morphological and barrier properties of nanocomposites based on poly(vinyl alcohol) and nanocellulose from sugarcane bagasse. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, p. 462-473, 2014.

McMULLEN, M. S. **Oats. Handbook of cereal science and technology**. New York, p. 127-147, 2000.

MEENA, R., PRASAD, K., SIDDHANTA, A. K. Development of a stable hydrogel network based on agar–kappa-carrageenan blend cross-linked with genipin. **Food Hydrocolloids**, v. 23, p. 497–509, 2009.

MIHRANYAN, I., EDSMAN, K., STRØMME, M. Rheological properties of cellulose hydrogels prepared from Cladophora cellulose powder. **Food Hydrocolloids**, v. 21, p. 267–272, 2007.

MILLON, L. E., WAN, W. K. The polyvinyl alcohol-bacterial cellulose system as a new nanocomposite for biomedical applications. **Journal of Biomedical Materials Part B: Applied Biomaterials**, v. 79, p. 245-253, 2006.

MORAIS, S. L., NASCIMENTO, E. A., MELO, D. C. Análise da madeira de Pinus oocarpa parte I – quantification of macromolecular components and volatile extractives. **Revista Árvore**, v. 29, p. 461-470, 2005.

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

MÜLLER, A., WESARG, F., HESSLER, N., MÜLLER, F.A., KRALISCHA, D., FISCHER, D. Loading of bacterial nanocellulose hydrogels with proteins using a high-speed technique. **Carbohydrate Polymers**, v. 106, p. 410–413, 2014.

NISHIYAMA, Y., SUGIYAMA, J., CHANZY, H., LANGAN, P. Crystal structure and hydrogen bonding system in cellulose I alpha from synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction. **Journal of the American Chemical Society**, v.125, p.14300-14306, 2003.

NISHINO, T., MATSUDA, I., HIRAO, K. All-cellulose Composite. **Macromolecules**, v.37, p.7683–7687, 2004.

NETO, W. P. F., SILVÉRIO, H. A., DANTAS, N. O., PASQUINI, D. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue – Soy hulls. **Industrial Crops and Products**, v. 42, p. 480–488, 2013.

OGEDA, T.L., PETRI, F. S., Hidrólise enzimática de biomassa. *Química Nova*, v. 33, p. 1549-1558, 2010.

O’SULLIVAN A.C. Cellulose: the structure slowly unravels. **Cellulose**,v. 4, p.173-207, 1997.

ORNAGHI, L.H.J., POLETTO, M., ZATTERA, A.J., AMICO, S.C. Correlation of the thermal stability and the decomposition kinetics of six different vegetal fibers. **Cellulose**, v. 21, p. 177–188, 2014.

PASCHOAL, G.B., MULLER, C.M.O., CARVALHO, G.M.C., TISCHER, C.A., MALI, S. Isolation and characterization of nanofibrillated cellulose from oat hulls. **Química Nova**, v. 38, p. 478-482, 2015.

PENG, B. L., DHAR, N., LIU, H. L., TAM, K. C. Chemistry and applications of nanocrystalline cellulose and its derivatives: a nanotechnology perspective. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 9999, p. 1-16, 2011.

PEPPAS, N. A., SLAUGHTER, B.V., KANZELBERGE, M.A. Polymer Science: A Comprehensive Reference. **Hydrogels**, v. 9, p. 385–395, 2012.

PEPPAS, N.A, HASSAN, C.M. Structure and applications of poly(vinyl alcohol) hydrogels produced by conventional crosslinking or by freezing/thawing methods. **Advanced in Polymer Science**, v. 153, p.38-65, 2000.

PERESIN, M.S., HABIBI, Y., ZOPPE, J.O., PAWLAK, J.J., ROJAS, O.J. Nanofiber composites of polyvinyl alcohol and cellulose nanocrystals: Manufacture and characterization. **Biomacromolecules**, v.11, p. 674-681, 2010.

POATY, B., VARDANYAN, V., WILCZAK, L., CHAUVE, G., RIEDL, B. Modification of cellulose nanocrystals as reinforcement derivatives for wood coatings. **Progress in Organic Coatings**, v.77, p. 813–820, 2014.

POLETTO, M., ZATTERA, A.J., FORTE, M.M.C., SANTANA, R.M.C. Thermal decomposition of wood: Influence of wood components and cellulose crystallite size. **Bioresource Technology**, v.109, p. 148–153, 2012.

PRABAHARAN, M., MANO, J. F. Stimuli-responsive hydrogels based on polysaccharides incorporated with thermo-responsive polymers as novel biomaterials. **Macromolecular Bioscience**, v. 6, p. 991–1008, 2006.

RABEK, J. F. Experimental methods in polymer chemistry: Applications of wide angle X-ray diffraction (WAXD) to the study of the structure of polymers. **Chichester: Wiley Interscience**, 1980.

ROSA, S. M. L., REHMAN, N., MIRANDA, M. I. G., NACHTIGALL, S. M. B., BICA, C. I. D. Chlorine-free extraction of cellulose from rice husk and whisker isolation. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, p. 1131–1138, 2012.

ROSIK, J.M.; YOSHII, F. Hydrogels and their medical applications. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v.151, p.56-64, 1999.

SÁ, J. P. G. Utilização da aveia na alimentação animal. **Circular nº 87**: Londrina - Iapar (Instituto Agrônomo do Paraná), 1995.

SANNINO, A., PAPPADA, S., GIOTTA, L., MAFFEZZOLI, A. Spin coating cellulose derivatives on quartz crystal microbalance plates to obtain hydrogel-

based fast sensors and actuators. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 106, p.3040–3050, 2007.

SEGAL, L., CREELY, J. J., MARTIN, A. E., CONRAD, C. M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. **Textile Research Journal**, v.29, p.786-794, 1959.

SHUKLA, J.M.V.K. Cross-linking in hydrogels- a review. *American Journal of Polymer Science*, v.4, n.2, p.25-31, 2014.

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

SILVA, D. B. D., WETZEL, M. V., GOEDERT, C. O., AMABILE, R. F. Intercambio e conservação de germoplasma de cevada a longo prazo no Brasil. **Magistra**, v. 19, n. 4, p. 399-403, 2007.

SILVA, G. O. TARIZAWA, R. A.; PEDROSO, R. A.; FRANCO, C. M. C. Características físico-químicas de amidos modificados de grau alimentício comercializados no Brasil. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26, p.188-197, 2006.

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

SIQUEIRA, G., BRAS, J., DUFRESNE, A. Luffa cylindrica as a lignocellulosic source of fiber, microfibrillated cellulose, and cellulose nanocrystals. **BioResources**, v. 5, p. 727-740, 2010.

SPAGNOL, C., RODRIGUES, F.H.A., PEREIRA, A.G.B., FAJARDO, A.R., RUBIRA, A. F., MUNIZ, E.C. Superabsorbent hydrogel composite made of cellulose nanofibrils and chitosan – graft-poli(acrylic acid). **Carbohydrate Polymers**, v. 87, p. 2038-2045, 2012.

SOUZA LIMA, M.M., BORSALI, R. Rodlike Cellulose Microcrystals: Structure, Properties, and Applications. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 25, p.771-787, 2004.

SORRENTINO, A., GORRASI, G., VITTORIA, V. Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications. **Trends in Food Science & Technology**, v.18, p. 84–95, 2007.

STURCOVA A., HIS I., APPERLEY D.C., SUGIYAMA J., JARVIS M.C. Structural details of crystalline cellulose from higher plants. **Biomacromolecules**, v.5, p.1333-1339, 2004.

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

- SUN, Y., CHENG, J. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: A review. **Biosource Technology**, v.83, p. 1-11, 2002.
- SUN, R. C., TOMKINSON, J., MA, P. L., LIANG, S. F. Comparative study of hemicelluloses from rice straw by alkali and hydrogen peroxide treatments. **Carbohydrate Polymers**, v. 42, p. 111-122, 2000.
- TAMANINI, C., OLIVEIRA, A. S., FELIPE, M. G. A., CANETTIERI, E. V., CÂNDIDO, E. J., HAULY, C. O. M. Avaliação da casca de aveia para produção biotecnológica de xilitol. **Acta Scientiarum Technology**, v.26, p. 117-125, 2004.
- TAPPI. (1954). **Holocellulose in wood**. Official standard T19M-54. New York TAPPI.
- TAPPI. (1991). Lignin in wood. Official standard T13M-54. NewYork TAPPI.
- TEIXEIRA, E. M., BONDANCIA, T. J., TEODORO, K. B. R., CORRÊA, A. C., MARCONCINI, J. M., MATTOSO, L. H. C. Sugarcane bagasse whiskers: extraction and characterizations. **Industrial Crops and Products**, v.33, p.63-66, 2011.
- THOMAS, P.S., GUERBOIS, J.P., RUSSELL, G.F., BRISCOE, B.J. FTIR study of the thermal degradation of poly(vinyl alcohol). **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.64, p.501-508, 2001.
- WANG, J., ZHOU, X., XIAO, H. Structure and properties of cellulose/poly (N-isopropylacrylamide) hydrogels prepared by SIPN strategy. **Carbohydrate Polymers**, v.94, p.749–754, 2013.
- WATANABE, J., KIRITOSHI, Y., NAM, K. W., ISHIHARA, K. **Encyclopedia of biomaterials and biomedical engineering**, 2d, 2008.
- WONG, S., SHANKS, R., HODZIC, A. Interfacial improvements in poly(3-hydroxybutyrate)-flax fibre composites with hydrogen bonding additives. **Composites Science and Technology**, v.64, p. 321–1330, 2004.
- VILA, C., BARNETO, A.G., FILLAT, A., VIDAL, T., ARIZA, J. Use of thermogravimetric analysis to monitor the effect of natural laccase mediators on flax pulp. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 6554–6561, 2011.
- YAMAMOTO, M., TAKAHASHI, Y., TABATA, Y. Controlled release by biodegradable hydrogels enhances the ectopic bone formation of bone morphogenetic protein. **Biomaterials**, v. 24, p. 4375–4383, 2003.
- YE, S. H., WATANABE, J., IWASAKI, Y., ISHIHARA, K. Antifouling blood purification membrane composed of cellulose acetate and phospholipid polymer. **Biomaterials**, v.24, p.4143–4152, 2003.
- YU, H., LU, J., XIAO, C. Preparation and properties of novel hydrogels from oxidized konjac glucomannan cross-linked chitosan for in vitro drug delivery. **Macromolecular Bioscience**, v.7, p.1100–1111, 2007.

VINATIER, C., GAUTHIER, O., FATIMI, A., MERCERON, C., MASSON, M., MOREAU, A, GUICHEUX, J. An injectable cellulose-based hydrogel for the transfer of autologous nasal chondrocytes in articular cartilage defects. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 102, p. 1259-1267, 2009.

XIONG, X., ZHANG, L., WANG, Y. Polymer fractionation using chromatographic column packed with novel regenerated cellulose beads modified with silane. **Journal of Chromatography A**, v.1063, p.71–77, 2005

ZENG, Y., PAN, Z. ZHANG, R. Overview of biomass pretreatment for cellulosic ethanol production. **International Journal of Agricultural and Biological Engineering**, v.2, p. 51-68, 2009.

ZHAI, M., YOSHII, F., KUME, T., HASHIM, K. Syntheses of PVA/starch grafted hydrogels by irradiation. **Carbohydrate Polymers**, 50, 295–303, 2002.

ZHANG, X., WANG, Y., LU, C., ZHANG, W. Cellulose hydrogels prepared from micron-sized bamboo cellulose fibers. **Carbohydrate Polymers**, v.114, p. 166-169, 2014.

ZHAO, X.B., WANG, L., LIU, D.H. Technical note peracetic acid pretreatment of sugarcane bagasse for enzymatic hydrolysis: a continued work. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 83, p. 950-956, 2008.

ZHAO, W., JIN, X., CONG, Y., LIU, Y., FU, J. Degradable natural polymer hydrogels for articular cartilage tissue engineering. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 88, p. 327-339, 2013.

ZHOU, D., ZHANG, L., GUO, S. Mechanism of lead biosorption on cellulose/chitin beads. **Water Research**, v.39, p.3755, 2005.

ZOHURIAAN-MEHR, M.J., KABIRI, K. Superabsorbent polymer materials: a review. **Iranian Polymer Journal**, v. 17, n.6, p. 451-477, 2008.

ZULUAGA, R., PUTAUX, J.L., CRUZ, J., VÉLEZ, J., MONDRAGON, I., GAÑÁN, P. Cellulose microfibrils from banana rachis: effect of alkaline treatments on structural and morphological features. **Carbohydrate Polymers**, v.76, p. 51–59, 2009.