



Nanocelulose de resíduo lignocelulósico a partir de pré-tratamento assistido por micro-ondas e métodos mecânicos combinatórios

Gabriel Diego Lemes¹, Paulo H. Camani², Derval dos Santos Rosa¹

¹ Centro de Engenharia, Modelagem, e Ciências Aplicadas (CECS), Universidade Federal do ABC (UFABC), São Paulo, 09210-580, Brasil.

² Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), Faculdade de Engenharia Química, Departamento de Engenharia de Materiais e de Bioprocessos, Cidade Universitária Zeferino Vaz, Campinas, SP, Brasil.

*Autor correspondente: paulocamani.vagalume/pcamani@unicamp.br (Paulo H. Camani)

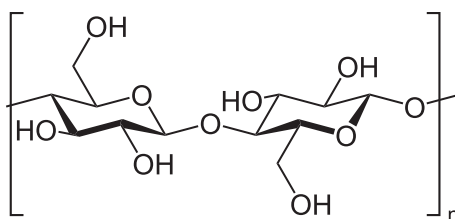
A obtenção, eficiência e características de nanoestruturas de celulose (NECs) obtidas de resíduos lignocelulósicos por pré-tratamento assistido por micro-ondas, seguido de isolamento mecânico combinatório é descrita. Resíduos de fibra de eucalipto (*Eucalyptus citriodora*) foram pré-tratados por mercerização (NaOH 2,5 M), seguido por branqueamento (H₂O₂ 16%), com auxílio de micro-ondas (400 W). Homogeneização a altas taxas de cisalhamento (10.000 rpm) seguida de ultrassonificação de alta intensidade (100 kJ/60 °C) foram empregados para isolamento de NECs como método mecânico combinatório. Tempo de mercerização e ultrassonificação foram variados em 30 e 60 min para ambos. Análises de FTIR e DRX mostraram diminuição e desaparecimento de picos ligados à lignina e hemicelulose, caracterizando a remoção dos compostos. Houve melhor definição de picos relacionados a celulose cristalina no pré-tratamento e isolamento mecânico, com 77% de cristalinidade na nanocelulose obtida pela mercerização (30 min) e ultrassonificação (60 min) (NT₂). Análises de DLS demonstraram que a amostra NT₂ obteve menor nanoestrutura (581 ± 173 nm) e análises de potencial ζ apresentaram resultados na faixa de -23 mV e -29 mV. O rendimento do processo de isolamento ficou entre 80 e 96% em relação as fibras pré-tratadas. Dessa forma, o pré-tratamento de serragem de eucalipto através de mercerização (NaOH 2,5M / 30 min), branqueamento (H₂O₂ 16% / 2 h), seguido por homogeneização a altas taxas de cisalhamento (20 min/10.000 rpm) e ultrassonificação (60 min/100 kJ/60 °C) é uma metodologia viável e eficaz, de rendimento satisfatório na obtenção de nanoestruturas de celulose a partir de resíduos lignocelulósicos.

Palavras-chave: celulose, resíduos lignocelulósicos, obtenção, nanocelulose, métodos mecânicos combinatórios.

1. INTRODUÇÃO

A celulose é o polímero natural mais abundante do planeta, sendo um polissacarídeo constituído de ligações β -1,4 glicosídicas entre monômeros de celobiose invertidos entre si, que formam um dímero de anéis de β -D-glucopiranosose (1). As unidades de β -glicose possuem três grupos hidroxila (-OH), que formam pontes de hidrogênio entre os grupos adjacentes e entre cadeias. Essas ligações intra e intermoleculares produzem estabilidade molecular na estrutura da celulose e permitem o ordenamento periódico das cadeias em regiões cristalinas (2). A nanocelulose, por sua vez, é uma nanoestrutura obtida natural ou artificialmente de materiais celulósicos, sendo leve, de baixa densidade ($\sim 1,5 \text{ g cm}^{-3}$), funcionalizável, com características mecânicas notáveis e aplicações diversas em compósitos, eletrônica, biossensores, modificadores de viscosidade, embalagem de alimentos, ou *drug delivery* (3,4). Alias e colaboradores definiram a nanocelulose como “material emergente derivado de biomassa, constituído por fibrilas de celulose com largura na ordem da faixa nanométrica (ou seja, 2–100 nm) que também pode formar estruturas complexas” (5).

Figura 1. Dímero de celobiose. Fonte: domínio publico



Na natureza, a celulose é contida em microfibrilas envolvidas por lignina – um polímero termoplástico, amorfo e hidrofóbico – e hemicelulose – um polímero semelhante à celulose, de menor cristalinidade (6, 7). A combinação dos três polímeros naturais em fibras é produzida em diversos seres vivos, em estruturas rígidas e resistentes, insolúveis em água e de alta resistência a uma ampla gama de intempéries presentes em ambientes naturais (3, 8). O conjunto desses materiais é chamado de biomassa lignocelulósica, consistindo de 35 a 50% de celulose, podendo ser obtida de forma ambientalmente amigável a partir de resíduos florestais e agroindustriais naturais (3, 6, 8). A obtenção de nanoestruturas de celulose (NECs) a partir de biomassa lignocelulósica depende da eficiente remoção e ruptura das estruturas de lignina e hemicelulose que envolvem as cadeias de celulose (9).

Para o isolamento das NECs, existem três principais métodos: hidrólise ácida, hidrólise enzimática e isolamento mecânico. A rota ácida usa ácidos fortes, como o ácido clorídrico, sulfúrico, nítrico, entre outros, para reduzir o tamanho das fibras à escala nanométrica (10, 11). O isolamento enzimático se destaca por não produzir resíduos tóxicos e não exigir condições extremas de temperatura e pressão, porém necessita controle preciso de variáveis como pH e temperatura e uso de catalisadores biológicos de alto custo (12). O método mecânico é considerado direto e relativamente mais sustentável, com o alto consumo de energia sendo seu principal limitante. A utilização dos chamados pré-tratamentos é tida como forma de diminuir consideravelmente o consumo energético associado ao processo, sendo uma técnica passível de diversas inovações. Os pré-tratamentos aumentam a cristalinidade da celulose e removem a lignina, hemicelulose e outras impurezas, afim de tornar a celulose mais acessível ao processo de isolamento mecânico (9, 13). As rotas químicas de pré-tratamento são tidas como mais eficazes, porém é necessário a assistência de aquecimento, um processo limitante. A utilização de micro-ondas para assistir processos está se tornando comum em diversos métodos químicos e nanotecnológicos, sendo aplicável aos processos de isolamento de NECs (9).

Entre os processos de isolamento mecânico, a nanocelulose pode ser extraída por homogeneização de alta pressão, maceração em baixíssima temperatura, homogeneização à altas taxas de cisalhamento, mistura de alta velocidade, microfluidização, esmerilhamento, ultrassonificação de alta intensidade, moagem por moinho de bolas e outros (3, 14). Além destes, métodos mecânicos combinatórios são técnicas notáveis (15). Mahardika et al. (16) utilizaram uma junção do processo de homogeneização em altas taxas de cisalhamento com ultrassonificação, obtendo NECs de alta cristalinidade e baixo tamanho das nanopartículas, minimizando o uso de reagentes de alto custo ou não ambientalmente amigáveis. Ferreira e colaboradores (17), utilizaram a junção do processamento com moinho de bolas e a ultrassonificação de alta intensidade, resultando em uma obtenção de nanocelulose de alta eficiência.

Dessa forma, neste trabalho, a metodologia combinatória proposta envolveu a homogeneização a altas taxas de cisalhamento em conjunto com ultrassonificação de alta intensidade, conforme descrito por Mahardika e colaboradores (16), com algumas adaptações em alguns parâmetros de processo e a utilização de pré-tratamentos

assistidos por micro-ondas (9), visando melhorar a obtenção de nanoestruturas de celulose (NECs).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

Biomassa lignocelulósica foi obtida de resíduo serragem de eucalipto moída (*Eucalyptus citriodora*), advinda do processo de colheita no Estado de Mato Grosso, Brasil. Moinho de facas modelo TE-625 (Tecnal, Piracicaba, SP, Brasil) e estufa (Marconi, MA035/5, SP, Brasil) foram utilizados no preparo das fibras. Solução de hidróxido de sódio (NaOH 2,5 M) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂ 16 % v/v) foram preparadas a partir dos reagentes fornecidos pela Synth (São Paulo, Brasil). A assistência ao pré-tratamento da biomassa consistiu de um forno micro-ondas convencional (MEP 41, Electrolux). UltraTurrax (Homogeneizador Turrax com Haste Especial, 220V, Modelo EL-138, EL Labor) e ultrassom de alta intensidade (Sonics 750 W, Vibracell, Sonics) foram utilizados para isolamento mecânico.

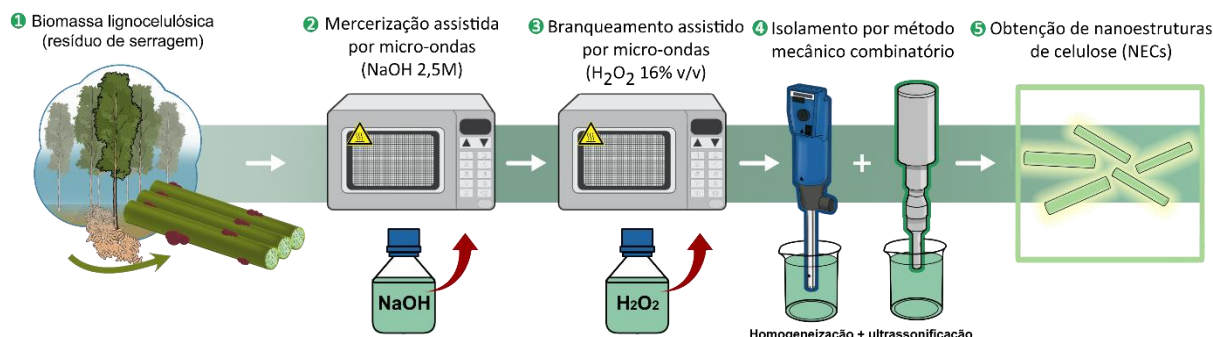
2.2 Metodologia

Resíduos de serragem de eucalipto foram moídos em moinho de facas para redução do tamanho das fibras e aumento da área superficial. As fibras moídas foram secas em estufa à 70 °C por 24 h. 20 g de fibra de eucalipto seca e moída foram submetidas à mercerização assistida por micro-ondas com hidróxido de sódio (NaOH), em concentração de 2,5 M. As amostras foram submetidas a irradiação de micro-ondas em tempos de 30 e 60 minutos, em potência de 400 W. Após, as amostras foram filtradas à vácuo, lavadas com água destilada até a neutralização do pH e secas em estufa (24 h, 70 °C). Em seguida, as amostras foram submetidas ao branqueamento assistido por micro-ondas, utilizando peróxido de hidrogênio (H₂O₂), em solução de 16 % (v/v). As amostras foram expostas à radiação de micro-ondas em potência de 400 W por 2 h. O material obtido foi filtrado a vácuo, neutralizado e seco em estufa (24 h, 70 °C). O processo de pré-tratamento descrito é uma reprodução do processo de Camani e colaboradores (9).

Após a obtenção das fibras pré-tratadas, foram utilizados dois métodos mecânico de isolamento de nanoestruturas de celulose combinadamente. 2 % (m/m) das fibras pré-tratadas foram dispersas em solução aquosa e submetidas à homogeneização a altas taxas de cisalhamento, utilizando Ultra-Turrax a 10.000 rpm por 20 minutos. A mesma

solução foi levada à ultrassonificação de alta intensidade, empregando potência de 100 kJ, amplitude de 70 % a 60 °C, durante 30 e 60 minutos. O fluxo do processo está ilustrado na figura 2.

Figura 2. Fluxo da metodologia utilizada. Fonte: elaborado pelo autor



As amostras foram nomeadas de acordo com as etapas e tempo de processo, consistindo de fibras de eucalipto sem tratamento (FEP), fibras de eucalipto mercerizada (FM1, FM2), fibras de eucalipto branqueada e mercerizada (FB1, FB2) e nanocelulose a partir das fibras branqueadas e mercerizadas (NT1, NT2, NT3, NT4). Os tempos de processos relacionados à cada amostra são descritas na tabela 1.

Tabela 1. nomenclatura das amostras e tempos de processo. Fonte: elaborado pelo autor.

Nomenclatura da amostra	Tempos de processo			
	Mercerização (NaOH 2,5 M)	Branqueamento (H ₂ O ₂ 16% v/v)	Homogeneização (Ultra-Turrax, 10.000 rpm)	Ultrassonificação (100 kJ, 70%, 60 °C)
FEP				
FM1	30 min			
FM2	60 min			
FB1	30 min	2 h		
FB2	60 min	2 h		
NT1	30 min	2 h	20 min	30 min
NT2	30 min	2 h	20 min	60 min
NT3	60 min	2 h	20 min	30 min
NT4	60 min	2 h	20 min	60 min

2.3 Caracterizações

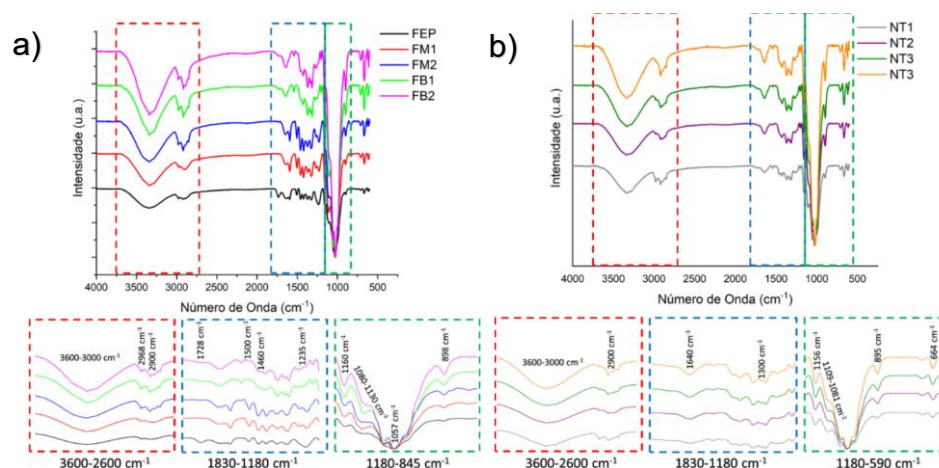
As caracterizações realizadas nas fibras pré-tratadas e na nanocelulose foram FTIR, DRX, potencial ζ , DLS e rendimento mássico. O FTIR (espectroscopia de

infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi realizado em um equipamento FTIR espectrofotômetro Frontier 94942 (PerkinElmer, USA), com acoplamento de um acessório de reflectância total atenuada (ATR), utilizando uma resolução espectral de 2 cm^{-1} , varredura de 64 scans, com uma faixa espectral de $4000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$. A cristalinidade foi avaliada por Difração de Raios-X (DRX), utilizando um difratômetro STOE-STADI P, variando a faixa em 2θ , de 10° a $80,735^\circ$, com passo de $0,015^\circ$, utilizando um monocromador curvo de Germânio (111) e radiação de $\text{CuK}\alpha_1$, com um comprimento de onda de $1,54060\text{ nm}$ e um tempo de integração de 60 s para cada $1,05^\circ$. O tamanho médio das partículas e as cargas superficiais para averiguar as dimensões, bem como a estabilidade coloidal das nanoestruturas e nanoestruturas de celulose modificadas foram avaliadas por meio de um equipamento Zetasizer NanoZS 3000 (Malvern Instruments, UK). Para o preparo das nanoestruturas em solução, alíquotas foram preparadas a partir de $0,05\text{ g}$ de fibra dispersos em 50 mL de solução aquosa (água destilada), com posterior ultrassonificação por 2 min em ultrassom de alta intensidade SONIC-750W, Vibracell, Sonics (MRC Ltda, Holon, Israel). As medidas tanto do tamanho médio das partículas e do potencial Zeta foram realizados em triplicata. O rendimento das fibras pré-tratadas, bem como das nanoestruturas de celulose foram mensuradas de acordo com Cebreiros e colaboradores (18).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após os pré-tratamentos de mercerização da fibra (Figura 3.a), houve uma diminuição na intensidade dos picos relacionados à hemicelulose e lignina, como em 1728 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} , 1460 cm^{-1} e 1235 cm^{-1} , além da banda entre $1080\text{--}1130\text{ cm}^{-1}$. Esse decréscimo ocorreu devido à remoção eficiente dos componentes lignocelulósicos, como hemicelulose e lignina (9). No branqueamento, alguns picos localizados em 1728 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} , 1460 cm^{-1} e 1235 cm^{-1} , desapareceram e a banda em $1080\text{--}1130\text{ cm}^{-1}$ apresentou uma redução na intensidade, ou seja, o peróxido de hidrogênio e a irradiação de micro-ondas agiram na deslignificação e remoção da lignina e hemicelulose (9, 19).

Figura 3. Espectros das a. fibras pré-tratadas e das b. nanoestruturas de celulose isoladas pelos métodos combinados.



Fonte: Autoria Própria.

A cristalinidade do resíduo de fibra de eucalipto (FEP) foi de 62,6 %. Carrilo e colaboradores obtiveram cristalinidade próxima de 57 % (20), no entanto a diferença dos valores obtidos possivelmente ocorreu devido a fonte de eucalipto. Após o pré-tratamento de branqueamento com peróxido de hidrogênio (H_2O_2) assistido por micro-ondas, um aumento drástico na cristalinidade das fibras de celulose foi verificado de acordo com a Tabela 2, alcançando valores entre 78 e 79 %. Este valor elevado de cristalinidade pode ser elencado com as reações de oxidação geradas pela ação do peróxido, que somados aos hot spots formados pelo aquecimento com micro-ondas promoveram uma boa remoção da hemicelulose, lignina e extrativos (9), assim impactando na cristalinidade da fibra. Na produção da nanocelulose, a variação do tempo de ultrassom demonstrou ser um parâmetro a ser estudado, pois com menores

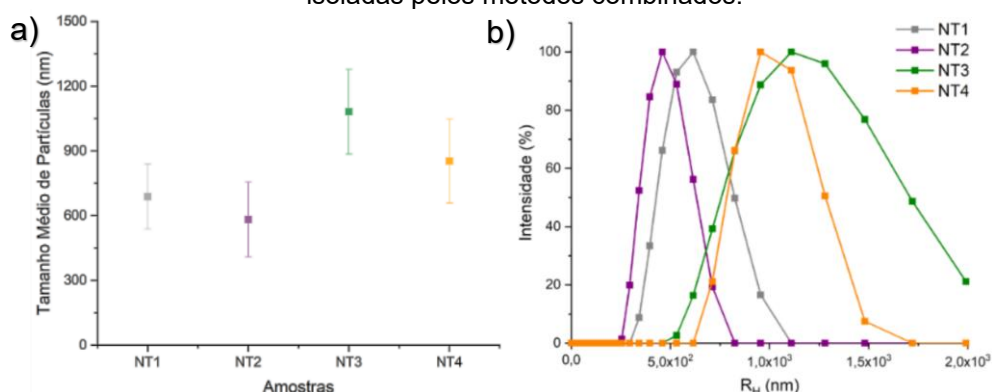
tempos de ultrassom (30 min), a cristalinidade foi maior (NT1 e NT3) do que para as amostras com maiores tempos (60 min). Estes resultados podem ser corroborados com os resultados de Asrofi e colaboradores mencionam que o aumento do domínio cristalino da celulose deve-se ao processo de tratamento químico da fibra com subsequente tratamento mecânico, assim aumentando a cristalinidade da nanocelulose obtida (21). Além desta afirmação, os métodos combinatórios, como por exemplo a hidrólise ácida e a ultrassonificação, podem resultar em um aumento da cristalinidade, como observado por Barbash, Yashchenko e Vasylieva (22). Por fim, as nanoestruturas isoladas a partir das fibras pré-tratadas com menor tempo de mercerização (FB1) e obtidas pelos métodos combinatórios mecânicos de homogeneização a altas taxas de cisalhamento e ultrassonificação com tempo de 30 (NT1) e 60 min (NT2), respectivamente, obtiveram maiores valores de cristalinidade.

Tabela 2. Cristalinidade (%) das fibras pré-tratadas e nanoestruturas de celulose isoladas.

Amostras	Cristalinidade (%)
FEP	62,6
FB1	79,1
FB2	78,8
NT1	76,1
NT2	77,0
NT3	74,7
NT4	73,6

Quanto ao tamanho médio e distribuição de tamanho de partículas observado pela Figura 4.a e 4.b, respectivamente, a somatória do processo de homogeneização a altas taxas de cisalhamento e ultrassonificação de alta intensidade acarretaram tamanhos de partículas pequenos. Contudo, com 30 min de ultrassonificação (NT1 e NT3), o tamanho médio das partículas foi maior comparado ao processo com ultrassonificação durante 60 min. De acordo com Ferreira e colaboradores, tempos menores de ultrassom não são suficientemente eficientes na separação das nanofibrilas, assim gerando tamanhos maiores de partículas (17).

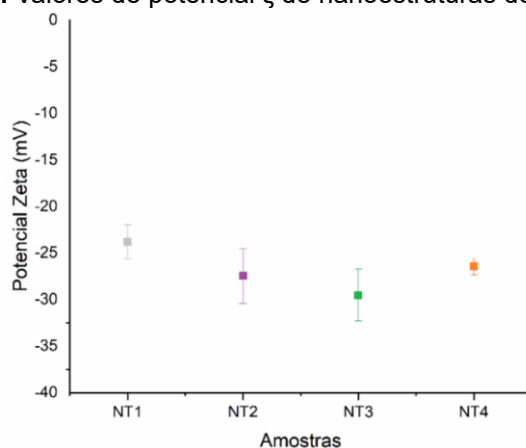
Figura 4. a. Tamanho médio e b. distribuição de tamanho de partículas de nanoestruturas de celulose isoladas pelos métodos combinados.



Fonte: Autoria Própria.

A partir dos resultados observados na Figura 5, os valores de potencial ζ de todas as nanoestruturas de celulose mantiveram-se dentro da faixa entre aproximadamente -23 mV e -29 mV. Dessa maneira quanto mais próximo ou maior que -30 mV, as nanoestruturas de celulose apresentam maior estabilidade coloidal em suspensão (23). Portanto, a amostra NT2 apresentou menores tamanhos de partículas, cujo fato pode estar ligado a elevada área superficial que esta amostra possivelmente apresenta e a maior densidade de grupos hidroxila, assim impedindo a tendência de aglomeração e floculação das partículas. Ademais, a união entre as forças mecânicas cisalhantes da homogeneização a altas taxas de cisalhamento (24) e a cavitação ultrassônica do ultrassom de alta intensidade (25) promove maior eficiência da obtenção de partículas pequenas, possivelmente obtendo nanofibrilas de celulose com rendimento mássico elevado de aproximadamente 80%.

Figura 5. Valores de potencial ζ de nanoestruturas de celulose.



Fonte: Autoria Própria.

4. CONCLUSÃO

Este trabalho propôs a preparação de nanoestruturas de celulose a partir de resíduos de serragem de eucalipto empregando pré-tratamentos assistidos por micro-ondas e isolamento mecânico combinatório. Logo, o efeito sinérgico do isolamento mecânico de homogeneização a altas taxas de cisalhamento e ultrassonificação mostrou que o tempo de 60 min de ultrassom resultou em nanoestruturas com maior cristalinidade, menor tamanho médio de partículas, maior rendimento e valor de potencial Zeta satisfatório. Sendo assim, a somatória da fricção e cisalhamento oriundos da homogeneização a altas taxas de cisalhamento e o efeito de cavitação do ultrassom somado aos pré-tratamentos assistidos por micro-ondas resultou em uma nanocelulose com características promissoras e elevado rendimento.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao apoio técnico do Centro Experimental Multiusuário da UFABC (CEM-UFABC), CECS (UFABC), REVALORES e FEQ-Unicamp pela assistência. Além disso, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) (processo n.º 2019/16301-6 (PHC), (processo n.º 2023/11229-0 (PHC), processo n.º 2020/13703-3 (DSR), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) (processo n.º 308053/2021-4, processo n.º 403934/2021-4) e Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) (Código Financeiro 001).

REFERÊNCIAS

1. ETALE, Anita et al. Cellulose: a review of water interactions, applications in composites, and water treatment. **Chemical reviews**, v. 123, n. 5, p. 2016-2048, 2023.
2. TAVAKOLIAN, Mandana; JAFARI, Seid Mahdi; VAN DE VEN, Theo GM. A review on surface-functionalized cellulosic nanostructures as biocompatible antibacterial materials. **Nano-Micro Letters**, v. 12, p. 1-23, 2020.
3. THOMAS, Bejoy et al. Nanocellulose, a versatile green platform: from biosources to materials and their applications. **Chemical reviews**, v. 118, n. 24, p. 11575-11625, 2018.
4. GARCIA, K. R.; BECK, R. C. R.; BRANDALISE, R. N.; DOS SANTOS, V.; KOESTER, L. S. Nanocellulose, the Green Biopolymer Trending in Pharmaceuticals: A Patent Review. **Pharmaceutics**, v. 16, n. 1, p. 145, 21 jan. 2024.
5. ALIAS, B. K.; PETER, S.; LYCZKO, N.; NZIHO, A.; MARIA, H. J.; THOMAS, S. Cellulose nanofiber aerogel as a potential receiver layer for solar application: a review. **Materials Today Sustainability**, v. 24, p. 100510, dez. 2023.
6. LUO, Jing et al. A comparative study of lignocellulosic nanofibrils isolated from celery using oxalic acid hydrolysis followed by sonication and mechanical fibrillation. **Cellulose**, v. 26, p. 5237-5246, 2019.
7. RODIONOVA, Margarita V. et al. A comprehensive review on lignocellulosic biomass biorefinery for sustainable biofuel production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 3, p. 1481-1498, 2022.
8. PHANTHONG, Patchiya et al. Nanocellulose: Extraction and application. **Carbon Resources Conversion**, v. 1, n. 1, p. 32-43, 2018.
9. CAMANI, P. H.; ANHOLON, B. F.; TODER, R. R.; ROSA, D. S. Microwave-assisted pretreatment of eucalyptus waste to obtain cellulose fibers. **Cellulose**, v. 27, n. 7, p. 3591–3609, 2020.
10. LIU, C.; LI, B.; DU, H.; LV, D.; ZHANG, Y.; YU, G.; PENG, H. Properties of nanocellulose isolated from corncob residue using sulfuric acid, formic acid, oxidative and mechanical methods. **Carbohydrate Polymers**, v. 151, p. 716–724, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.06.025>>.
11. PRADHAN, D.; JAISWAL, A. K.; JAISWAL, S. **Emerging technologies for the production of nanocellulose from lignocellulosic biomass** Carbohydrate Polymers Elsevier Ltd, 1 jun. 2022.
12. BAGGIO, G. M.; CAMANI, P. H.; ROSA, D. S. Concentration and carbon chain length effects of cationic surfactant in enzymatic production of cellulose nanostructures. **Journal of Molecular Liquids**, v. 346, 2022.
13. MANKAR, Akshay R. et al. Pretreatment of lignocellulosic biomass: A review on recent advances. **Bioresource Technology**, v. 334, p. 125235, 2021.

14. STYGAR LOPES, M.; CRISTINA POTULSKI, D.; CÁSSIA VIANA, L.; ELITA CARNEIRO, M.; INÊS BOLZON DE MUNIZ, G.; SULATO DE ANDRADE, A. Nanocellulose obtained mechanically by different colloid grinding intensities. **Revista FLORESTA**, v. 50, n. 1, p. 897–904, 2020.
15. MA, Y.; XIA, Q.; LIU, Y.; CHEN, W.; LIU, S.; WANG, Q.; LIU, Y.; LI, J.; YU, H. Production of Nanocellulose Using Hydrated Deep Eutectic Solvent Combined with Ultrasonic Treatment. **ACS Omega**, v. 4, p. 8539–8547, 2019.
16. MAHARDIKA, M.; ABRAL, H.; KASIM, A.; ARIEF, S.; ASROFI, M. Production of Nanocellulose from Pineapple Leaf Fibers via High-Shear Homogenization and Ultrasonication. **Fibers**, v. 6, n. 28, p. 1–12, 2018.
17. FERREIRA, R. R.; SOUZA, A. G.; NUNES, L. L.; RANGARI, V. K.; ROSA, D. dos S. Use of ball mill to prepare nanocellulose from eucalyptus biomass: challenges and process optimization by combined method. **Materials Today Communications**, v. 22, p. 100755, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2019.100755>>.
18. CEBREIROS, F.; CLAVIJO, L.; BOIX, E.; DANIEL, M.; LAREO, C. Integrated valorization of eucalyptus sawdust within a biorefinery approach by autohydrolysis and organosolv pretreatments. **Renewable Energy**, v. 149, p. 115–127, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.12.024>>.
19. ZHANG, H.; HUANG, S.; WEI, W.; ZHANG, J.; XIE, J. Investigation of alkaline hydrogen peroxide pretreatment and Tween 80 to enhance enzymatic hydrolysis of sugarcane bagasse. **Biotechnology for Biofuels**, v. 12, n. 1, p. 1–9, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1186/s13068-019-1454-3>>.
20. CARRILO, I.; MENDONÇA, R. T.; AGO, M.; ROJAS, O. J. Comparative study of cellulosic components isolated from different Eucalyptus species. **Cellulose**, v. 25, n. 2, p. 1011–1029, 2018.
21. ASROFI, M.; ABRAL, H.; KASIM, A.; PRATOTO, A. XRD and FTIR Studies of Nanocrystalline Cellulose from Water Hyacinth (*Eichornia crassipes*) Fiber. **Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials**, v. 29, p. 9–16, 2017.
22. BARBASH, V. A.; YASHCHENKO, O. V.; VASYLIEVA, O. A. Preparation and Properties of Nanocellulose from *Miscanthus x giganteus*. **Journal of Nanomaterials**, v. 2019, p. 1–8, 2019.
23. NIU, F.; LI, M.; HUANG, Q.; ZHANG, X.; PAN, W.; YANG, J.; LI, J. The characteristic and dispersion stability of nanocellulose produced by mixed acid hydrolysis and ultrasonic assistance. **Carbohydrate Polymers**, v. 165, p. 197–204, 2017.
24. MELO, A. R. A.; FILHO, J. C. D.; NETO, R. P. C.; FERREIRA, W. S.; ARCHANJO, B. S.; CURTI, R. V.; TAVARES, M. I. B. Effect of Ultra-Turrax on Nanocellulose Produced by Acid Hydrolysis and Modified by Nano ZnO by Sol-Gel Method. **Materials Sciences and Applications**, v. 11, n. 02, p. 150–166, 2020.
25. DILAMIAN, M.; NOROOZI, B. A combined homogenization-high intensity ultrasonication process for individualization of cellulose micro-nano fibers from rice straw. **Cellulose**, v. 26, n. 10, p. 5831–5849, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10570-019-02469-y>>.

Nanocellulose from lignocellulosic waste by microwave-assisted pretreatment and combinatorial mechanical methods

Gabriel Diego Lemes¹, Paulo H. Camani², Derval dos Santos Rosa¹

1 Center for Engineering, Modeling, and Applied Sciences (CECS), Universidade Federal do ABC (UFABC), São Paulo, 09210-580, Brazil.

2 Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), Faculty of Chemical Engineering, Department of Materials and Bioprocess Engineering, Cidade Universitária Zeferino Vaz, Campinas, SP, Brazil.

*Corresponding author: paulocamani.vagalume/pcamani@unicamp.br (Paulo H. Camani)

The production, efficiency, and characteristics of cellulose nanostructures (NECs) obtained from lignocellulosic waste by microwave-assisted pretreatment followed by combinatorial mechanical isolation are described. Eucalyptus (*Eucalyptus citriodora*) fiber residues were pretreated by mercerization (2.5 M NaOH), followed by bleaching (16% H₂O₂) assisted by microwaves (400 W). Homogenization at high shear rates (10,000 rpm) followed by high-intensity ultrasonication (100 kJ/60 °C) were used for isolation of NECs as a combinatorial mechanical method. Mercerization and ultrasonication times were varied at 30 and 60 min for both. FTIR and XRD analyses demonstrated a decrease and disappearance of peaks linked to lignin and hemicellulose, characterizing the removal of the compounds. There was better definition of peaks related to crystalline cellulose in the pretreatment and mechanical isolation, with 77% crystallinity in the nanocellulose obtained by mercerization (30 min) and ultrasonication (60 min) (NT2). DLS analyses revealed that sample NT2 had smaller nanostructures (581 ± 173 nm) and ζ potential analyses obtained results in the range of -23 mV and -29 mV. The yield of the isolation process was between 80 and 96% in relation to the pretreated fibers. Thus, the pretreatment of eucalyptus sawdust through mercerization (NaOH 2.5 M / 30 min), bleaching (H₂O₂ 16% / 2 h), followed by homogenization at high shear rates (20 min / 10,000 rpm) and ultrasonication (60 min / 100 kJ / 60 °C) is a viable and effective methodology, with satisfactory yield in obtaining cellulose nanostructures from lignocellulosic residues.

Keywords: cellulose, lignocellulosic waste, production, nanocellulose, combinatorial mechanical methods.