

**LUÍSA MARIA NUNES GONÇALVES**

**Preparação e caracterização de celulose a partir do pseudocaule da bananeira por  
hidrólise ácida.**

Guaratinguetá - SP  
2016

**LUÍSA MARIA NUNES GONÇALVES**

**Preparação e caracterização de celulose a partir do pseudocaule da bananeira por hidrólise ácida.**

Trabalho de Graduação apresentado ao Conselho de Curso de Graduação em Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Engenharia de Materiais.

Orientador (a): Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Kelly Cristina Coelho de Carvalho Benini

Guaratinguetá - SP  
2016

G635p      Gonçalves, Luísa Maria Nunes  
Preparação e caracterização de celulose a partir do pseudocaule da  
bananeira por hidrólise ácida / Luisa Maria Nunes Gonçalves –  
Guaratinguetá, 2016.

54 f. : il.

Bibliografia: f. 48-54

Trabalho de Graduação em Engenharia de Materiais –  
Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de  
Guaratinguetá, 2016.

Orientadora: Profa. Dra . Kelly Cristina Coelho de Carvalho Benini

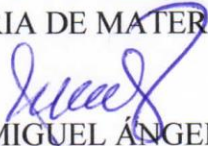
1. Materiais compostos 2. Branqueamento 3. Hidrolise I.Título

CDU 620.1

**LUÍSA MARIA NUNES GONÇALVES**

ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO COMO  
PARTE DO REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE  
“GRADUADO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS”

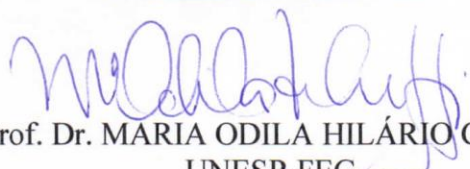
APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO CONSELHO DE CURSO DE  
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

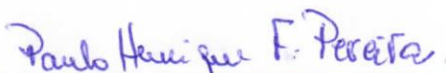
  
Prof. Dr. MIGUEL ÁNGEL RAMÍREZ GIL  
Coordenador

**BANCA EXAMINADORA:**



Prof. Dr. KELLY CRISTINA COELHO DE CARVALHO BENINI  
Orientadora/UNESP-FEG

  
Prof. Dr. MARIA ODILA HILÁRIO CIOFFI  
UNESP-FEG

  
Prof. Dr. PAULO HENRIQUE FERNANDES PEREIRA  
UNESP-FEG

Dezembro de 2016

## **DADOS CURRICULARES**

**Luísa Maria Nunes Gonçalves**

**NASCIMENTO** 28.07.1993 – Manaus / AM

**FILIAÇÃO** Tênisson Gonçalves Soares  
Márcia Maria Nunes Gonçalves

**2012/2016** Curso de Graduação  
Engenharia de Materiais - Universidade Estadual Paulista.

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus, fonte da vida e da graça. Agradeço pela minha vida, minha inteligência, minha família e meus amigos;

à minha orientadora, Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>ª</sup> Kelly C. C. Benini, que sempre me apoiou e me incentivou a obter resultados melhores em todos os momentos. Sem sua presença nada deste trabalho seria da mesma forma;

ao corpo docente da FEG, em especial à Professora Maria Odila Cioffi e ao Professor Miguel Ramirez, que foram importantes para a minha formação profissional e pessoal;

aos funcionários da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá e todos que me ajudaram direta e indiretamente e me apoiaram a conquistar o diploma de Engenheira de Materiais;

aos meus pais Tênisson e Márcia e irmão João Pedro, que apesar das dificuldades sempre me apoiaram e estimularam meu crescimento pessoal e profissional;

aos meus familiares distantes que, apesar de não poderem acompanhar de perto todos meus sonhos, sempre me fortaleceram e estimularam para que eu continuasse a seguir meu caminho;

à minha segunda família, República Tcheca, irmãs que tanto amo, que serão pra sempre e que tornaram esses anos únicos mostrando diferentes maneiras de viver;

aos irmãos bagunceiros da Mau-mau, que sempre estiveram presente nesses anos;

aos meus amigos da turma Materiais 012 e todos que cruzaram meu caminho na universidade, que juntos compartilhamos dificuldades e conquistas.

“Se as coisas são inatingíveis... ora!  
não é motivo para não querê-las.  
Que tristes os caminhos, se não fora  
a mágica presença das estrelas!”

Das Utopias – Mário Quintana

## RESUMO

O agronegócio brasileiro gera uma grande quantidade de resíduos durante o ciclo de uma colheita, sendo assim, sua utilização para aplicações mais nobres, promove uma valorização desta biomassa residual. Na produção de banana, por exemplo, como a fruta representa apenas 12% da planta e a bananeira não permanece para a colheita seguinte, o resultado é uma grande geração de resíduo formado pelas folhas, caule, coração, engaço e pseudocaule. Dentro deste contexto, o presente trabalho visou a obtenção e caracterização de micro e nanocelulose a partir das fibras do pseudocaule da bananeira promovendo assim a exploração destes resíduos e gerando benefícios socioambientais. Primeiramente as fibras do pseudocaule foram secas, moídas, classificadas granulometricamente, tratadas com solução alcalina de hidróxido de sódio 4% (m/v) durante 1 hora a 70°C e três vezes branqueadas com uma solução 1:1 de peróxido de hidrogênio 24% (m/v) e NaOH 4% (m/v) durante 2 horas a 50°C, com o objetivo de remover os componentes amorfos como lignina, hemicelulose, cinzas e extrativos. A extração da nanocelulose, a partir das fibras branqueadas, foi feita por hidrólise ácida, com ácido sulfúrico a 50%, 60% e 64% (m/m), a 45°C por 30 min. As amostras das fibras *in natura*, tratadas e da nanocelulose foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X (DRX), termogravimetria (TGA/DTG) e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Com os resultados obtidos foi possível concluir que os tratamentos químicos foram eficientes na remoção de componentes amorfos, obtendo uma fibra três vezes branqueada com temperatura inicial de degradação de 200°C e índice de cristalinidade de 67%. Dentre as condições de hidrólise ácida utilizadas, a melhor condição definida, considerando o índice de cristalinidade (93%), a estabilidade térmica (166°C), o aspecto visual em relação à decantação e a coloração da suspensão, foi 64% (m/m) de ácido sulfúrico a 45°C por 30 minutos. Desta forma foi possível comprovar a viabilidade de extração de celulose e nanocelulose a partir do pseudocaule da bananeira e entender a influência dos tratamentos químicos e das condições de hidrólise no processo de obtenção.

**PALAVRAS-CHAVE:** Pseudocaule da bananeira. Branqueamento. Nanocelulose. Hidrólise ácida.



## ABSTRACT

Brazilian agribusiness generates a large amount of waste during the cycle of a harvest, thus, its use for more noble applications, promotes a valorization of this residual biomass. In banana production, for example, since the fruit represents only 12% of the production and the tree does not permanent for a next harvest, the result is a large production of residue consisting of leaves, stem, heart, stink and pseudocaule. In this context, the present work aims to obtain and characterize micro and nanocellulose from the fibers of the banana pseudocaule, promoting an exploration of these residues and generating socioenvironmental benefits. First pseudocaule fibers were dried, ground, granulometrically graded, treated with 4% (w/v) sodium hydroxide solution for 1 hour at 70 ° C and three times bleached with a 1:1 solution of hydrogen peroxide 24 % (m /v) and 4% NaOH (w /v) for 2 hours at 50°C, with the aim of removing amorphous components such as lignin, hemicellulose, ash and extractives. The extraction of the nanocellulose, from the bleached fibers, was made by acid hydrolysis, with 50% sulfuric acid, 60% and 64% (m /m), at 45°C for 30 min. The samples of the natural fibers, treated and nanocellulose were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), thermogravimetry (TGA / DTG) and Fourier transform non-infrared spectroscopy (FTIR). With the results obtained it was possible to conclude that the chemical treatments were efficient in the removal of the amorphous components, obtaining a fiber three times bleached with initial temperature of degradation of 200°C and crystalline index of 67%. (93%), thermal stability (166°C), the visual appearance in relation to the settling and staining of the suspension, was 64% (w /w) Sulfuric acid at 45 ° C for 30 minutes. In this way, it was possible to verify the viability of extracting cellulose and nanocellulose from the pseudocaule of the banana tree and to understand the influence of the chemical treatments and the hydrolysis conditions on obtaining process.

**KEY WORDS:** Pseudostem of banana tree. Bleaching. Nanocellulose. Acid hydrolysis.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura da biomassa lignocelulósica.....	15
Figura 2 - Representação esquemática da celulose .....	16
Figura 3 - Imagem ilustrativa da bananeira .....	17
Figura 4 - Fluxograma esquemático da metodologia empregada neste trabalho. ....	24
Figura 5 - Processos para triturar, moer e peneirar as fibras do pseudocaule. ....	25
Figura 6 - Representação dos processos de tratamento alcalino e branqueamento. ....	25
Figura 7 - Fibra do pseudocaule da bananeira nas condições: a) <i>in natura</i> , b) tratamento alcalino, c) primeiro branqueamento (1B), d) segundo branqueamento (2B), e) terceiro branqueamento (3B). ....	29
Figura 8 - Suspensões de CPB obtidas após a ultrassonificação.....	30
Figura 9 - Suspensões de CPB quinze dias após a ultrassonificação. ....	31
Figura 10 - Suspensões de CPB um mês após a ultrassonificação.....	32
Figura 11 - Microscopia Eletrônica de Varredura das fibras (a) <i>in natura</i> , (b) após o tratamento alcalino, (c) 1B, (d) 2B e (e) 3B. ....	33
Figura 12 - Difrátogramas de raios X das fibras <i>in natura</i> e tratadas. ....	35
Figura 13 - Análise de difratometria de raios X para as suspensões de CPB.....	36
Figura 14 - Curvas termogravimétricas das fibras <i>in natura</i> e tratadas: (a) TGA e (b) DTG. .	38
Figura 15 - Curvas termogravimétricas da CPB (a) TGA e (b) DTG. ....	40
Figura 16 - Espectros no Infravermelho das fibras de pseudocaule da bananeira <i>in natura</i> , com tratamento alcalino, 1B e 3B. ....	43
Figura 17 - Espectros no Infravermelho para as nanofibras de CPBs obtidas sob diferentes condições de hidrólise. ....	44

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparação da composição química do pseudocaule da bananeira e outros materiais. ....	18
Tabela 2 - Condições da hidrólise ácida.....	26
Tabela 3 - Índice de cristalinidade das fibras do pseudocaule da bananeira. ....	35
Tabela 4 - Índice de cristalinidade da CPB obtidas sob diferentes condições de hidrólise ácida. ....	36
Tabela 5 - Perda de massa e temperaturas de degradação das fibras do pseudocaule da bananeira.....	39
Tabela 6 - Perda de massa e temperaturas de degradação para as nanofibras de CPB. ....	41

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>11</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>13</b>
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>14</b>
3.1	RECURSOS RENOVÁVEIS .....	14
3.2	FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS .....	14
3.3	BANANICULTURA E O PSEUDOCAULE DA BANANEIRA.....	17
3.4	PRÉ-TRATAMENTOS QUÍMICOS .....	19
3.5	NANOCELULOSE .....	19
3.6	OBTENÇÃO DE NANOCELULOSE .....	21
<b>4</b>	<b>MATERIAIS.....</b>	<b>23</b>
4.1	OBTENÇÃO DO PSEUDOCAULE DA BANANEIRA.....	23
4.2	REAGENTES .....	23
4.3	MEMBRANAS DE DIÁLISE.....	23
<b>5</b>	<b>MÉTODOS.....</b>	<b>24</b>
5.1	OBTENÇÃO E PREPARAÇÃO DO PSEUDOCAULE DA BANANEIRA .....	25
5.2	PRÉ-TRATAMENTO QUÍMICO DAS FIBRAS DO PSEUDOCAULE DA BANANEIRA 25	
5.3	OBTENÇÃO DE CELULOSE POR HIDRÓLISE ÁCIDA.....	26
5.4	CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS .....	27
<b>5.4.1</b>	<b>Difratometria de raios X (DRX) .....</b>	<b>27</b>
<b>5.4.2</b>	<b>Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....</b>	<b>27</b>
<b>5.4.3</b>	<b>Análises térmicas (TGA) .....</b>	<b>28</b>
<b>5.4.4</b>	<b>Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) .....</b>	<b>28</b>
<b>6</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>29</b>
6.1	TRATAMENTO QUÍMICO DAS FIBRAS DO PSEUDOCAULE DA BANANEIRA.....	29
6.2	HIDRÓLISE ÁCIDA DAS FIBRAS BRANQUEADAS.....	30
6.3	CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS DE CELULOSE .....	32
<b>6.3.1</b>	<b>Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das fibras in natura e tratadas.....</b>	<b>32</b>
<b>6.3.2</b>	<b>Difratometria de raios X (DRX) das fibras de celulose .....</b>	<b>34</b>
<b>6.3.3</b>	<b>Análise termogravimétrica (TGA/DTG).....</b>	<b>37</b>
<b>6.3.4</b>	<b>Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) .....</b>	<b>42</b>
<b>7</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>47</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>48</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A utilização de fibras de celulose em escala nanométrica, como materiais de reforço em matrizes poliméricas, tem aumentado devido à elevada resistência mecânica e rigidez combinada com baixo peso específico quando comparada às fibras de celulose em escala micrométrica (KHALIL et al., 2014). Estes nanoreforços possibilitam o desenvolvimento de nanocompósitos, podendo apresentar aplicação em dispositivos eletrônicos e embalagens de alimentos (JULIE CHANDRA; GEORGE; NARAYANANKUTTY, 2016).

Nos últimos anos muitas variedades de plantas e resíduos agroindustriais já foram utilizadas em pesquisas para a obtenção de nanopartículas de celulose, como por exemplo, o bagaço da cana de açúcar (SANTUCCI et al., 2016), a palha de milho (COSTA et al., 2015) e a polpa de eucalipto (LENGOWSKI et al., 2016). O estudo da obtenção de nanocelulose a partir de diferentes fontes lignocelulósicas é importante pois as propriedades dos materiais obtidos dependem de fatores como tipo e idade da planta, local de extração e condições do solo (ALLOIN et al., 2011).

A plantação de banana está entre as culturas agrícolas mais importantes nas regiões tropicais e subtropicais do mundo, sendo o Brasil o maior produtor (GUIMARÃES, 2012), com uma produção, de acordo com dados do IBGE (2016), de aproximadamente 7 milhões de toneladas/ano.

Dentro deste contexto, o uso do pseudocaule da bananeira para a extração de celulose e nanocelulose é muito importante, visto que é uma possibilidade de acrescentar valor a um material que seria descartado. Na bananicultura há uma grande geração de resíduos devido ao ciclo de vida da planta, no qual ocorre a degradação do caule e das folhas após a retirada dos frutos, quando os mesmos não são utilizados como adubo, ração animal ou insumos para artesanatos (CORDEIRO et al., 2010).

Sabe-se que as fibras vegetais ou lignocelulósicas são formadas basicamente por celulose, hemicelulose, lignina, cinzas e extrativos. A celulose, o principal componente das fibras lignocelulósicas, é responsável pelas propriedades mecânicas das fibras (SIQUEIRA et al., 2010), enquanto que a lignina e a hemicelulose consistem em uma matriz amorfa que protegem as cadeias de celulose. Desta forma, para a obtenção de celulose são necessários pré-tratamentos químicos, como tratamento alcalino e branqueamento, realizados com o objetivo de remover os constituintes amorfos das fibras e obter somente a celulose (SIRÓ et al., 2010).

A partir da celulose é possível a obtenção da nanocelulose, que refere-se a materiais celulósicos com pelo menos uma dimensão nanométrica (KHALIL et al., 2014). A obtenção destas nanopartículas pode ser realizada por diferentes processos químicos e/ou mecânicos que atacam a parte amorfa da celulose e mantém a parte cristalina intacta. Os exemplos mais comuns são os processos mecânicos (PAAKKO et al., 2007) e a hidrólise ácida (HENRIQUE et al., 2013).

Por hidrólise ácida, os nanocristais de celulose são extraídos utilizando-se ácidos como sulfúrico, clorídrico e ortofosfórico, sendo o primeiro o mais utilizado (VASCONCELOS et al., 2013). Pensando em processos mais sustentáveis, a utilização de ácido sulfúrico apresenta vantagens sobre o clorídrico, pois é um processo livre de cloro, o que diminui impactos ambientais. Além disso, as partículas sulfonadas apresentam-se mais dispersas em água, visto que a sulfonação gera repulsão eletrostática (CORDEIRO et al., 2010).

Desta forma, o presente trabalho visou encontrar uma maneira eficiente de obter nanocelulose do pseudocaule da bananeira, utilizando etapas de tratamentos químicos (alcalino e branqueamento) e processos de hidrólise ácida, com diferentes concentrações de ácido sulfúrico, e caracterizando as fibras após cada etapa de tratamento.

## 2 OBJETIVOS

O objetivo desse trabalho é a obtenção de celulose e nanocelulose do pseudocaule da bananeira visando agregar valor ao resíduo agroindustrial gerado em grande quantidade na produção de banana. Para atingir este objetivo as seguintes etapas são previstas:

- Pré-tratamentos químicos para remoção de constituintes amorfos: solução alcalina com solução de hidróxido de sódio (NaOH) e branqueamento com peróxido de hidrogênio  $H_2O_2$  e NaOH ;
- Obtenção de celulose e nanocelulose utilizando hidrólise ácida com ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) em diferentes concentrações e mantendo os parâmetros de tempo de reação e temperatura constantes.
- Caracterização dos materiais obtidos utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV), termogravimetria (TGA), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e difração de raios X (DRX).

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 RECURSOS RENOVÁVEIS

Atualmente a preocupação ambiental estimula o uso de recursos renováveis para produção de novos materiais que substituem os derivados de petróleo, dados os problemas que envolvem a falta de reciclagem de alguns plásticos e a diminuição dos recursos fósseis. Desta maneira, há um aumento no interesse de indústrias e pesquisadores em desenvolver processos que sejam sustentáveis, envolvam biopolímeros e que sejam ecologicamente corretos, com o objetivo de reduzir a dependência de combustíveis fósseis (PEREDA et al., 2014; HAAFIZ et al., 2014; FLAUZINO NETO et al., 2013).

Dentro deste contexto, pesquisadores buscam amenizar o impacto socioeconômico gerado pelo uso desenfreado dos recursos naturais, a partir do uso de plantas, que por serem seres autótrofos, são possíveis fontes renováveis para a geração de novas tecnologias (KARIMI et al., 2014).

Visto que a celulose é o polímero mais abundante presente na natureza, e que é relativamente barata quando comparada a fibras sintéticas, o uso de fibras de celulose pode ser uma alternativa para reduzir a dependência de fontes não-renováveis e estimular o desenvolvimento de produtos biodegradáveis (FLAUZINO NETO et al., 2013; HENRIQUE et al., 2013).

Alguns autores apresentam como fontes renováveis alguns resíduos agroindustriais como as cascas de soja geradas no processo de extração das sementes (FLAUZINO NETO et al., 2013), bagaço da cana de açúcar (SAELEE et al., 2016), resíduos de algodão (ERTAS et al., 2010), folhas de abacaxi (SANTOS et al., 2013), entre outros. A utilização destes resíduos gera produtos que apresentam valor agregado, deixando então de ser apenas *comodities* agroindustriais (FLAUZINO NETO et al., 2013).

Para países em desenvolvimento, de acordo com suas políticas de desenvolvimento de novas fontes econômicas, a utilização de fibras lignocelulósicas pode ser o avanço de áreas rurais (KARIMI et al., 2014).

#### 3.2 FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS

As fibras naturais são geralmente classificadas pelas suas origens, que podem ser vegetal, animal ou mineral. As fibras vegetais, também denominadas fibras lignocelulósicas, podem

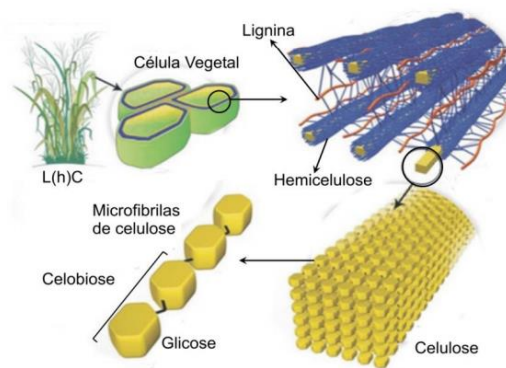


ser classificadas de acordo com a parte da planta a ser retirada, como por exemplo, fibras de sementes, de caule, de cascas ou de frutos (SHELTAMI et al., 2012), e apresentam várias aplicações que vão desde a indústria têxtil até embalagens, indústrias elétricas e médicas (MORAIS et al., 2013; LAMAMING et al., 2017).

Ao comparar com fibras sintéticas, as fibras naturais são produzidas em bilhões de toneladas ao redor do mundo em colheitas, e são, portanto, baratas e abundantes, além de serem renováveis e biodegradáveis (MORAIS et al., 2013; KARIMI et al., 2014). Muitas das fibras que apresentam uma grande quantidade de celulose são utilizadas como combustíveis, fertilizantes (HAAFIZ et al., 2014) e estudos mostram possíveis aplicações de nanocelulose ultrapuras voltadas para a área biomédica, por serem biocompatíveis (TEHRANI et al., 2016).

As fibras lignocelulósicas são compostas basicamente por celulose, lignina, hemicelulose, extrativos e cinzas. Apresentam estruturas complexas, como pode ser observado no esquema da Figura 1 (SAELEE et al., 2016), sendo a celulose responsável pelas propriedades mecânicas das fibras e a lignina e a hemicelulose responsáveis por envolver as microfibrilas de celulose (ROSA et al., 2012; JULIE CHANDRA; GEORGE; NARAYANANKUTTY, 2016).

Figura 1 - Estrutura da biomassa lignocelulósica.



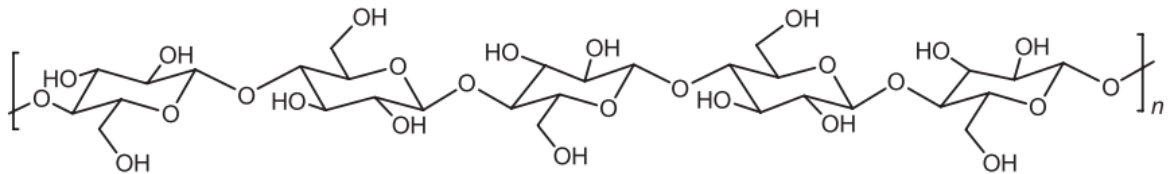
Fonte: (Adaptado de SANTOS et al., 2012; SCREMIN, 2014)

A celulose é o componente fibrilar de células vegetais, o qual é firmemente ligado um ao outro por várias pontes de hidrogênio tanto inter quanto intramolecular (XIAO et al., 2015). Sua unidade de repetição é chamada de celobiose, sendo ligada por ligações  $\beta$ -1,4-glicosídicas (LI et al., 2015), conforme observado no esquema da Figura 2.

Existem diversos tipos de celulose, isso ocorre porque suas regiões cristalinas apresentam variações das interações inter e intra-moleculares, e geram alomorfos de celulose, sendo que

já foram identificados seis destes: I, II, III<sub>I</sub>, III<sub>II</sub>, IV<sub>I</sub>, IV<sub>II</sub> (BRINCHI et al., 2013). A celulose encontrada na natureza é denominada celulose I e pode ser organizada em duas formas cristalinas distintas: triclinico I $\alpha$  e monoclinica I $\beta$ , sendo a monoclinica a termodinamicamente estável (FARIA-TISCHER et al., 2015).

Figura 2 - Representação esquemática da celulose



Fonte: (SANTOS et al., 2012)

As nanofibras de celulose, presentes na parede celular, são incorporadas em substâncias da matriz tais como hemicelulose e lignina (XIAO et al., 2015). As fibrilas apresentam um diâmetro entre 2 a 20 nm, dependendo da fonte de fibras obtidas e são compostas por regiões amorfas e cristalinas, sendo que a partir das regiões cristalinas são obtidas as nanoceluloses (AYUK; MATHEW; OKSMAN, 2009).

A lignina e a hemicelulose são polímeros amorfos e a remoção destes componentes é necessária para aumentar a cristalinidade da fibra. A lignina é o segundo polímero natural mais abundante da natureza e é um componente estrutural da planta que oferece proteção física e química para a celulose e hemicelulose (SHELTAMI et al., 2012; LOUCHOUARN et al., 2010). Denominada como um polímero fenólico altamente reticulado, encontra-se na parede celular das plantas, e apresenta em sua composição três tipos principais de unidades: p-hidroxifenil (H), guaiacilciclina (G) e siringilo (S). Ela contribui para a compactação de hastes lenhosas e impermeabilização dos vasos condutores de xilema (MAZIERO et al., 2012; ZHANG et al., 2016).

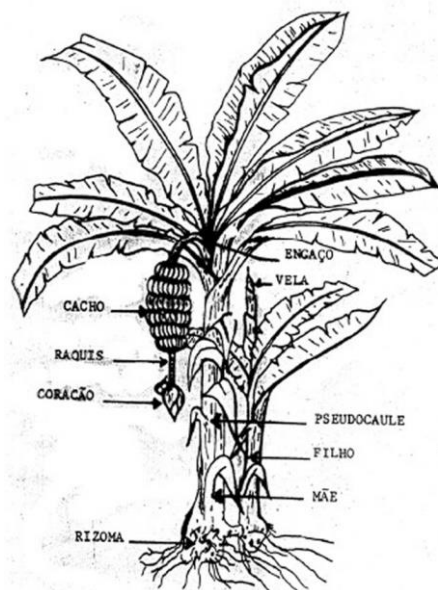
A hemicelulose é todo polissacarídeo não celulósico presente na parede celular e é composta por D-glucose, D-galactose, D-manose, D-xilose, L-arabinose, ácido D-glucurônico e ácido 4-O-metil-glucurônico (SANTOS et al., 2012). As hemiceluloses mais relevantes são xilanos e glucomananos, sendo que os xilanos são componentes hemicelulósicos das paredes celulares (ANDRADE et al., 2008; GÍRIO et al., 2010; MARIANO, 2013).

### 3.3 BANANICULTURA E O PSEUDOCAULE DA BANANEIRA

Em sua maior parte, a bananicultura brasileira (Figura 3) é voltada para consumo interno. Desta forma, existem estudos voltados para a utilização de métodos de conservação de frutos, transporte, botânica, climatologia e técnicas de plantio. A área de cultivo de bananeiras no Brasil é em torno de 500.000 hectares (LICHTENBERG et al., 2011). Muitas técnicas de cultivos são desenvolvidas para a obtenção de maiores produtividades, qualidade e redução de custos e manutenção.

Uma planta possui várias partes que podem ser utilizadas como matéria-prima, desse modo é necessário entender um pouco sobre essas divisões, não de uma maneira aprofundada, mas com uma breve descrição. Ao pensar no ciclo de vida da bananeira, é importante notar que esta possui um ciclo de vida diferenciado, e este é um dos motivos para que seus resíduos sejam utilizados (PEREIRA, 2010).

Figura 3 - Imagem ilustrativa da bananeira



Fonte: Blogbananeira (2016)

Em geral, a bananeira é um recurso natural abundante em regiões subtropicais e tropicais e tem potencial para fornecer produtos rentáveis que exigem técnicas práticas e processos para explorar este recurso natural. Após a colheita de cachos de banana, uma grande quantidade de biomassa residual permanece, porque a bananeira não pode ser utilizada para a colheita seguinte. O restante da bananeira é normalmente derrubado e abandonado na plantação para

se tornar resíduos orgânicos, que, se não realizado de maneira correta, pode causar poluição ambiental. Dessa forma, a exploração de resíduos gerados nas plantações de banana é significativamente benéfica para o ambiente e pode trazer lucros adicionais aos agricultores (LI et. al., 2010; MUELLER et. al., 2014b).

O estudo do uso de fibra de pseudocaule na produção de nanocristais de celulose provou que este material possui propriedades únicas, de forma que tem sido investigada a sua aplicação em materiais para embalagens de alta resistência, compósitos multifuncionais e materiais estruturais (VASCONCELOS et. al., 2013). Aplicações existentes mostram a utilização da casca da banana em bioplásticos para veículos (HOSSAIN et. al, 2016), e aplicações em filmes de compósitos para a fabricação de nanocompósitos (PEREIRA et al., 2014).

Na Tabela 1 é possível comparar a composição química das fibras do pseudocaule de bananeira com outras fibras lignocelulósicas, utilizadas para a obtenção de nanopartículas de celulose.

Tabela 1 - Comparação da composição química do pseudocaule da bananeira e outros materiais.

Fibras	Composição Química (%)					Referências
	Celulose	Holocelulose	Hemicelulose	Lignina	Cinzas	
<b>Pseudocaule bananeira</b>	60-65	66-73	6-8	5-10	1,2	GUIMARÃES et al., 2009
<b>Bagaço de cana de açúcar</b>	32-55	50-84	27-32	19-25	1-4	GUIMARÃES et al., 2009
<b>Pinho</b>	45	71-83	-	24,57-29,85	0,27-0,28	LI et. al., 2010
<b>Resíduo de Algodão</b>	62,2	81,7	-	14,6	0,90	ERTAS et al., 2010
<b>Pó de coco</b>	32,65	-	7,95	59,4	-	JÚSTIZ-SMITH, 2008

Visto que o pseudocaule da bananeira possui teor de celulose mais elevado que outras fibras como bagaço de cana de açúcar, pinho e coco, além de baixa porcentagem de lignina, a sua utilização em estudos de obtenção de nanopartículas de celulose torna-se mais viável,

visto que com pré-tratamentos é possível retirar a hemicelulose e a lignina, obtendo um aumento relativo do teor de celulose (GUIMARÃES, 2012; LI et al., 2010).

### 3.4 PRÉ-TRATAMENTOS QUÍMICOS

Existem vários pré-tratamentos descritos na literatura para a extração da celulose, que consistem na remoção da parte amorfa formada principalmente por lignina, hemicelulose, ceras e extrativos e que conseqüentemente aumentam a cristalinidade da fibra. Esses tratamentos podem ser mecânicos, biológicos ou químicos (SANTUCCI et al., 2016).

Dentre os tratamentos químicos, o tratamento alcalino é um dos mais utilizados para a obtenção da celulose, pois promove o rompimento da ligação de hidrogênio do grupo hidroxila, resultando em um aumento da rugosidade superficial (VANESSA et al., 2014), além de promover a remoção da hemicelulose e deixar as fibrilas de celulose mais soltas (GOMES, 2007).

Outro tratamento químico bastante utilizado é o branqueamento feito com solução aquosa de peróxido de hidrogênio e hidróxido de sódio e que promove a eliminação de componentes, tais como lignina e hemicelulose, que conferem a cor natural amarelada das fibras (PEREIRA, 2010; BENINI, 2015; SAELEE et al., 2016). Branqueamentos utilizando cloro são muito comuns, porém, há uma procura por métodos TCF (*Totally Chlorine-Free*), que não utilizem cloro durante o processo, a fim de realizar um tratamento menos agressivo ao meio ambiente (MOHAMAD HAAFIZ et al., 2013).

Teodoro et al. (2011) utilizaram uma concentração de 16% (v/v) de peróxido de hidrogênio e 5% (v/v) de hidróxido de sódio para o branqueamento de fibras de sisal e os resultados obtidos mostraram que o tratamento foi eficiente para a descoloração da fibra e que parte dos componentes ao redor das fibrilas de celulose foram removidos.

### 3.5 NANOCELULOSE

A nanocelulose é o domínio cristalino das fibrilas de celulose, e tem atraído grande interesse devido ao seu elevado módulo de elasticidade e baixo coeficiente de expansão térmica quando comparada às fibras de celulose em escala micrométrica (JIANG; HSIEH, 2015).

A presença de cristalinidade na celulose é uma das características mais importantes que contribuem para as suas propriedades físicas, químicas e mecânicas (JU et al., 2015).

Nanocristais de celulose são livres de defeitos cristalinos e apresentam elevada razão de aspecto (3 a 5 nm de largura, de 50 a 500 nm de comprimento) e elevada cristalinidade (54 a 88%), além disso, estudos apontam que ocorre uma melhoria da força axial quando os nanocristais são alinhados sob altos campos eletrostáticos (ZHANG et al., 2015).

A nanocelulose pode ser obtida a partir de fibras, tais como algodão, bagaço da cana de açúcar, palha e casca de arroz, casca e palha do trigo e folha de abacaxi, utilizando tratamentos como desintegração mecânica, tratamentos químicos e enzimáticos (SAARIKOSKI et al., 2015; HAO et al., 2015; ZHANG et al., 2015; CAO et al., 2015).

O comprimento e a largura da nanocelulose dependem da fonte de celulose e do mecanismo de ataque, como por exemplo, as condições de hidrólise ácida (HAAFIZ et al., 2014). De acordo com estes fatores, Haafiz et al. (2014) citaram três tipos de nanocelulose:

I – nanocristais de celulose (CNCs), que pode ser referido como celulose nanocristalina (NCCs) ou nanowhiskers de celulose (CNWs);

II – nanofibrilas de celulose (CNFs), ou celulose nanofibrilada (NFC);

III – celulose bacteriana (BC).

Os CNCs apresentam alta cristalinidade (cerca de 90%) e dimensões de 5-20 nm x 100-500 nm. Existe um grande interesse neste tipo de nanocristais de celulose, pois apresentam características atrativas, como: rentabilidade, alta razão de aspecto (comprimento (C)/diâmetro(D)), que varia de acordo com a origem lignocelulósica, por exemplo, bagaço de mandioca (C/D ~76) e algodão (C/D~10) (PASQUINI et al., 2010), alta área superficial devido ao tamanho das partículas e baixo peso molecular. Além disso, apresentam elevada resistência à tração quando utilizados em reforços e são ideais para serem utilizados em matrizes poliméricas transparentes, pois não causam a dispersão da luz, visto que suas dimensões laterais são menores que o comprimento de luz visível (HAAFIZ et al., 2014; ABITBOL et al., 2016).

As CNFs são fibrilas emaranhadas com comprimentos micrométricos e apresentam domínios cristalinos e amorfos. O método de obtenção das CNFs é mais simples quando comparado com a obtenção de CNCs, sendo portanto mais rentável para a produção em larga escala. Cao et al. (2015) obteve CNFs na forma de hidrogel a partir de resíduos de sacos de aniagem com cristalinidade de 68,11%.

A BC é produzida por micro-organismos e, diferente das nanoceluloses obtidas de fibras vegetais, que precisam de pré-tratamentos para remover lignina, hemicelulose e outros componentes amorfos, é sintetizada como celulose pura, com diâmetro de 20-100 nm e comprimentos micrométricos. Sabe-se que as propriedades físicas e químicas dos diferentes

tipos de nanocelulose influenciam no comportamento como reforço (FLAUZINO NETO et al., 2013; ABITBOL et al., 2016).

Os nanocristais de celulose estão ganhando interesse nos últimos anos, pois podem ser viáveis para melhorar as propriedades de um biomaterial e manter suas características únicas, tais como biodegradabilidade, biocompatibilidade e sustentabilidade (FORTUNATI et al., 2015; PANG et al., 2015; XIAO et al., 2015). As pesquisas que envolvem a nanocelulose apresentam um ganho de aplicações nos campos de engenharia biomédica e outros campos que estudam novos materiais, devido a suas propriedades mecânicas, boa compatibilidade, propriedades anisotrópicas e propriedades ópticas. Elas têm inúmeras aplicações desde regeneração de tecidos, filmes antimicrobianos, filmes transparentes, supercondensadores eletroativos, eletrônicos ópticos flexíveis, entre outros (ABITBOL et al., 2016; FLAUZINO NETO et al., 2013; KARIMI et al., 2014).

### 3.6 OBTENÇÃO DE NANOCELULOSE

Existem diferentes métodos para a obtenção da nanocelulose, que resultam nos diferentes tipos de nanocelulose citados. Desta forma, além dos diferentes tipos citados, pode-se variar a cristalinidade, as propriedades mecânicas e diferentes grupos funcionais presentes na superfície. Vale lembrar que o seu desempenho também varia de acordo com a fonte de celulose, que também é um fator relevante (FLAUZINO NETO et al., 2013; ABITBOL et al., 2016).

A hidrólise ácida é utilizada para separar os domínios cristalinos dos amorfos, promove a quebra das partes desordenadas e amorfas da celulose, restando então nanocristais em forma de agulhas (CAO et al., 2015). Este processo ocorre baseado em uma cinética de hidrólise mais rápida nas regiões amorfas quando comparado com as regiões cristalinas. Os parâmetros de controle da temperatura, tempo de reação, natureza do ácido e concentração do ácido são essenciais para garantir o alto grau de cristalinidade das partículas de nanocelulose. (HAO et al., 2015; FLAUZINO NETO et al., 2013).

O método de hidrólise ácida é mais comum na literatura com ácido sulfúrico para a obtenção dos CNCs e pode ser utilizado em qualquer fonte natural de celulose. (HAAFIZ et al., 2014). Este método consiste em adicionar grupos sulfatos carregados negativamente na superfície das partículas. Os grupos sulfatos permitem que as partículas permaneçam em suspensão devido a uma repulsão eletrostática (ABITBOL et al., 2016).

Outro ácido utilizado em um tratamento de hidrólise ácida é o ácido clorídrico. Este produz nanocristais de celulose fracamente carregados na superfície, e por consequência permanecem aglomerados (TIAN et al., 2016), enquanto que os nanocristais produzidos com ácido sulfúrico apresentam ésteres de sulfato que geram cargas negativas, resultando então em uma maior dispersabilidade em água (HAO et al., 2015; AHMADI et al., 2015; FLAUZINO NETO et al., 2013).

A obtenção dos CNFs ocorre através da combinação de tratamentos mecânicos (ex.: trituração e moagem) e químicos (ex.: oxidação e hidrólise ácida) (ABITBOL et al., 2016). A ultrassonografia é um método mecânico utilizado para isolar nanopartículas de celulose e, através da aplicação de uma energia sonora no sistema, as cadeias de celulose entram em colapso na água, permanecendo em tamanho de nanocristais (LU et al., 2013). Visto que existe uma dificuldade em manter as nanoceluloses dispersas em suspensão, pois elas apresentam uma tendência em se agregarem e aglomerarem, métodos combinados entre hidrólise ácida com ácido sulfúrico e dispersão mecânica ou ultrassonografia são utilizados para manter a solução em suspensões coloidais estáveis (HAAFIZ et al., 2014).



## 4 MATERIAIS

### 4.1 OBTENÇÃO DO PSEUDOCAULE DA BANANEIRA

O pseudocaule de bananeira (*Musa paradisiaca*), da espécie banana terra, foi recolhido de propriedades particulares da zona rural da cidade de Guaratinguetá/SP, durante os meses de abril e maio de 2013.

### 4.2 REAGENTES

Para os pré-tratamentos químicos das fibras e para a hidrólise ácida foram utilizados os seguintes reagentes:

- Hidróxido de sódio (NaOH) P.A, do laboratório Sigma-Aldrich;
- Peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), 35%, do laboratório Dinâmica;
- Ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 98% P.A. da Sigma-Aldrich;

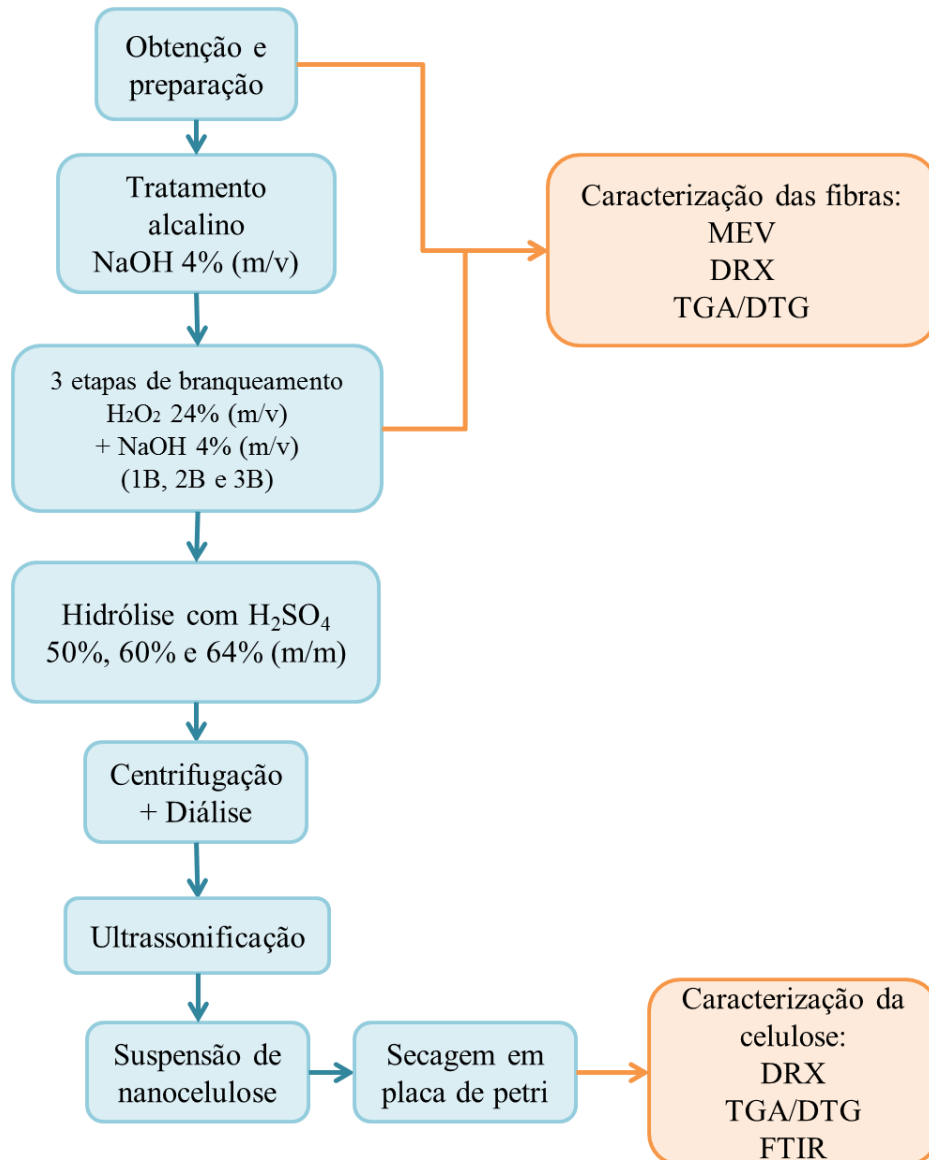
### 4.3 MEMBRANAS DE DIÁLISE

Para a realização da diálise após a hidrólise ácida, foram utilizadas membranas de celulose da SERVAPOR® *dialysis tubing* MWCO 12.000 – 14.000, com diâmetro de 20 mm, da marca SERVA. O fechamento das mesmas foi feito com presilhas de 75 mm de comprimento, da marca *Spectrum Laboratories, Inc.*

## 5 MÉTODOS

A metodologia aplicada para obtenção e caracterização dos materiais está representada no fluxograma da Figura 4.

Figura 4 - Fluxograma esquemático da metodologia empregada neste trabalho.



Fonte: Autoria própria

## 5.1 OBTENÇÃO E PREPARAÇÃO DO PSEUDOCAULE DA BANANEIRA

O pseudocaule foi previamente picado e as fibras foram secas em estufa a 50°C durante 48h. Depois de secas, as fibras foram trituradas, moídas e peneiradas em peneiras com abertura de 710 µm, conforme esquema da Figura 5.

Figura 5 - Processos para triturar, moer e peneirar as fibras do pseudocaule.



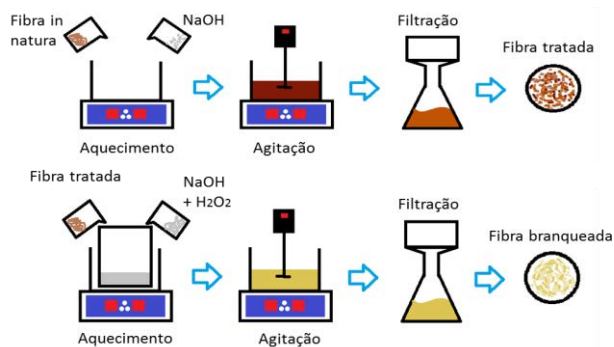
Fonte : Autoria própria

## 5.2 PRÉ-TRATAMENTO QUÍMICO DAS FIBRAS DO PSEUDOCAULE DA BANANEIRA

Após a etapa de obtenção e preparação as fibras passaram por um tratamento alcalino com solução de hidróxido de sódio (NaOH) 4% (m/v), durante 1 hora sob agitação mecânica constante, a 70°C. Após o tratamento alcalino, as fibras foram branqueadas com uma solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 24% (m/v) e NaOH 4% (m/v) na proporção de 1:1, durante 2 horas a 50°C, sob constante agitação mecânica. Para garantir a completa remoção dos componentes amorfos, a etapa de branqueamento foi repetida duas e três vezes.

Um esquema simplificado dos tratamentos realizados pode ser observado na Figura 6.

Figura 6 - Representação dos processos de tratamento alcalino e branqueamento.



Fonte: Autoria própria

Após cada tratamento as fibras foram filtradas a vácuo e lavadas com água destilada até atingir o pH da água utilizada. Em seguida as fibras foram novamente secas em estufa a 60°C por 48 horas para retirada de umidade. A razão fibra/solução utilizada em todos os pré-tratamentos foi de 1/20 (g/mL).

### 5.3 OBTENÇÃO DE CELULOSE POR HIDRÓLISE ÁCIDA

A obtenção da celulose foi feita por hidrólise ácida com solução de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) em diferentes concentrações conforme descrito na Tabela 2, sob constante agitação, a 45°C durante 30 min., e com razão fibra/solução de 1/20 g/mL.

Tabela 2 - Condições da hidrólise ácida

<b>Experimento</b>	<b>Etapas de Branqueamento</b>	<b>Concentração de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (m/m)</b>
<b>1</b>	2x	60%
<b>2</b>	3x	60%
<b>3</b>	3x	64%
<b>4</b>	3x	50%
<b>5</b>	3x (com a fibra úmida)	64%

Fonte: Autoria própria

Após a hidrólise, a reação foi parada com adição de água destilada gelada. As suspensões resultantes foram submetidas a centrifugações de 5000 rpm por 30 min, com uma repetição de 10 vezes para cada experimento, em uma centrífuga Novatecnica (modelo NT8120), disponível no laboratório de Polímeros da UNESP, campus de Guaratinguetá. Em seguida as amostras foram colocadas em diálise, utilizando uma membrana de troca iônica em água sob fluxo contínuo, para atingir pH da água utilizada (pH 6-7) e ultrassonificação em um ultrassom Sonics & Materials (modelo VCX 750) de 20 kHz de frequência e amplitude de 20%, com pulsos de 5s e com repouso de 5s durante 30 minutos em banho de gelo. Por fim, as suspensões foram mantidas refrigeradas em frascos de vidro, e adicionaram-se algumas gotas de clorofórmio a fim de evitar o crescimento de bactérias.

## 5.4 CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS

### 5.4.1 Difratometria de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um difratômetro de raios X da marca Bruker modelo D8 Advance ECO no Laboratório de Difratometria da FEG-UNESP, com fonte de radiação  $\text{CuK}\alpha$ , voltagem de 40 kV, corrente de 40 mA, varredura 0,05 ( 2 $\theta$ /5s) para valores de 2 $\theta$  entre 10 e 50°.

A partir dos dados obtidos foi possível calcular os índices de cristalinidade utilizando a Equação (1) definida pelo método empírico de Segal (1959).

$$I_c = \frac{I_{(200)} - I_{(am)}}{I_{(200)}} \times 100 \quad (1)$$

na qual:

$I_c$  = índice de cristalinidade em porcentagem;

$I_{200}$  = máxima intensidade do pico de difração que representa a fase amorfa e cristalina na vizinhança de 2 $\theta$  = 22°;

$I_{am}$  = vale mínimo do pico de difração que representa o material amorfo na região de 2 $\theta$  = 18° e 19°.

### 5.4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise de MEV foi utilizada para caracterizar morfologicamente as fibras (*in natura* e tratadas quimicamente). As amostras foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura Zeiss EVO LS-15 com sistema EDS/EBDS Oxford INCA Energy 250 disponível no LAIMat - Laboratório de Análise de Imagens de Materiais da FEG-UNESP, operando de 15 a 20 kW e utilizando detector de elétrons secundários. As amostras foram fixadas em um suporte, com auxílio de uma fita de carbono autocolante dupla face, e submetidas ao recobrimento metálico com ouro.

### **5.4.3 Análises térmicas (TGA)**

As amostras foram analisadas por termogravimetria (TGA) no Laboratório de Reologia e Termoanálise da UNESP, campus de Guaratinguetá. As análises termogravimétricas têm como objetivo determinar a temperatura de degradação e a perda de massa em cada evento térmico. Os ensaios termogravimétricos foram realizados em uma termobalança Seiko modelo TGA-50, sob condição não isotérmica desde 40°C até 600°C na razão 10°C/min, em atmosfera dinâmica de nitrogênio com vazão de 100 mL/min.

### **5.4.4 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)**

A técnica de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier foi utilizada para a avaliação dos grupos funcionais presentes nas suspensões de celulose do pseudocaule da bananeira (CPB). As amostras foram analisadas no espectrofotômetro Perkin Elmer, modelo Spectrum 100, disponível no Departamento de Física da UNESP, campus de Guaratinguetá. Os parâmetros utilizados foram: método de reflectância total atenuada (ATR), sendo medidos os valores no intervalo de 600 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , com 12 varreduras e resolução 4  $\text{cm}^{-1}$ .

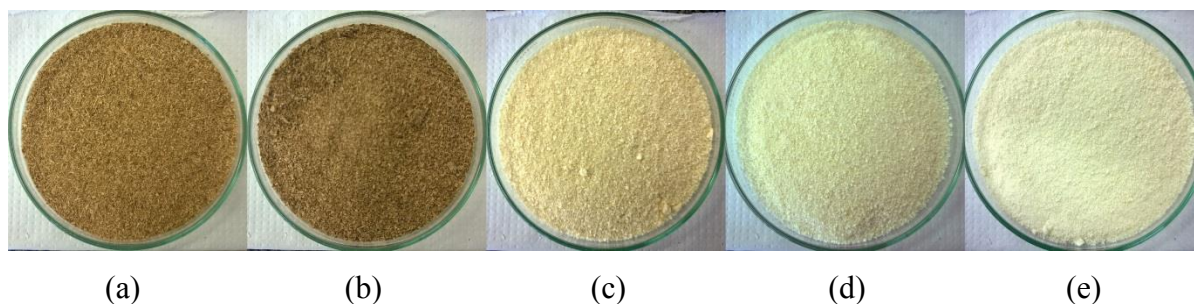
## 6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 6.1 TRATAMENTO QUÍMICO DAS FIBRAS DO PSEUDOCAULE DA BANANEIRA

Na Figura 7 estão apresentadas as imagens das fibras do pseudocaule da bananeira nas condições *in natura*, após o tratamento alcalino e após cada uma das etapas de branqueamento.

A análise da coloração das fibras é importante, pois tem como objetivo verificar o efeito dos tratamentos químicos na remoção de constituintes amorfos, visto que o tratamento alcalino tem por objetivo limpar a superfície da fibra removendo parcialmente constituintes tais como hemicelulose, parte da lignina, ceras e graxas solúveis em meio alcalino. Da mesma forma, o branqueamento é um processo químico aplicado aos materiais celulósicos para elevar a alvura, reduzindo ou removendo os constituintes que possam causar coloração e que não tenham sido removidos com tratamentos anteriores (BENINI, 2011; SIRÓ et al., 2011).

Figura 7 - Fibra do pseudocaule da bananeira nas condições: a) *in natura*, b) tratamento alcalino, c) primeiro branqueamento (1B), d) segundo branqueamento (2B), e) terceiro branqueamento (3B).



Fonte: Autoria própria.

Comparando as fibras após o tratamento alcalino com as fibras *in natura*, Figuras 7a e 7b, não se observou mudança significativa de coloração, visto que nesta etapa a maior parte dos componentes removidos são ceras, extrativos, hemicelulose e apenas parte da lignina (Teodoro, 2011).

Após o primeiro branqueamento, Figura 7c, a mudança de coloração é expressiva, passando de marrom para amarelo claro, devido principalmente à remoção de lignina (SHELTAMI et. al., 2012). Entre as fibras 1B, 2B e 3B verificou-se que o aumento da alvura é gradativo e menos expressivo (Figura 7d e 7e), após cada etapa de branqueamento.

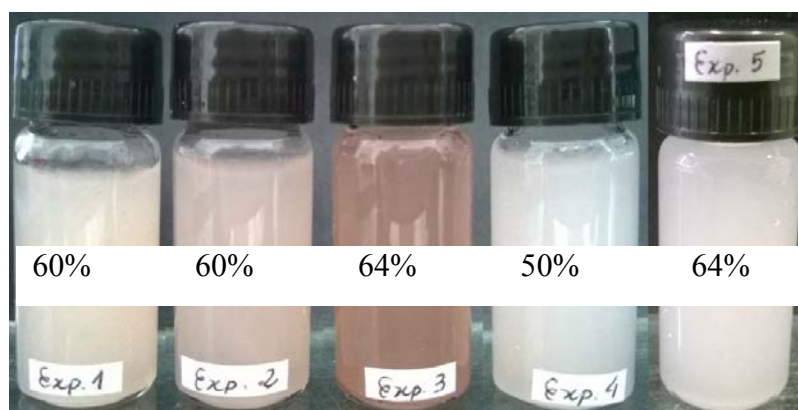
Segundo Benini (2011), na obtenção de nanopartículas de celulose, o tratamento de branqueamento, antes da hidrólise ácida, é importante pois tem como principal objetivo atacar e remover a lignina residual do tratamento alcalino deixando a celulose mais exposta.

O efeito dos tratamentos químicos na coloração das fibras foi reportado na literatura por diferentes autores que extraíram celulose de fibras como bagaço de cana de açúcar (SAELEE et al. 2016), sisal (TEODORO, 2011) e *Posidonia oceanica* (FORTUNATI et al. 2015).

## 6.2 HIDRÓLISE ÁCIDA DAS FIBRAS BRANQUEADAS

As fibras branqueadas passaram por hidrólise ácida de acordo com as condições descritas na Tabela 2. As suspensões de celulose do pseudocaule da bananeira (CPB) estão apresentadas na Figura 8. Todas as suspensões apresentaram tons claros, exceto a suspensão obtida no experimento 3, que apresentou coloração mais escura.

Figura 8 - Suspensões de CPB obtidas após a ultrassonificação.



Fonte: Autoria própria.

Ao comparar a coloração das suspensões dos experimentos 2, 3 e 4, as quais foram obtidas nas mesmas condições variando apenas a concentração de ácido, observa-se um escurecimento da suspensão de acordo com o aumento da concentração de ácido de 50% para 64%. Sendo possível afirmar que quanto menor a concentração do ácido (experimento 4), mais clara a tonalidade da suspensão. Isto ocorre, pois o aumento da concentração pode gerar a carbonização das cadeias de celulose (MARIANO, 2013).

As suspensões obtidas nos experimentos 3 e 5 se diferem pelo fato de que no experimento 3 a fibra foi adicionada ao ácido já na temperatura da hidrólise, o que pode ter causado a desidratação da fibra, enquanto que no experimento 5, com o objetivo de evitar essa



desidratação, a hidrólise foi realizada nas mesmas condições do experimento 3 porém utilizou-se a fibra úmida e a mesma foi adicionada ao ácido à temperatura ambiente. Desta forma o ataque do ácido às cadeias de celulose foi menos agressivo impedindo a formação de grupos carbonilas, decorrentes de processos de oxidação da celulose, e que são responsáveis por provocarem a coloração da solução (HEGGSET; CHINGA-CARRASCO; SYVERUD, 2017).

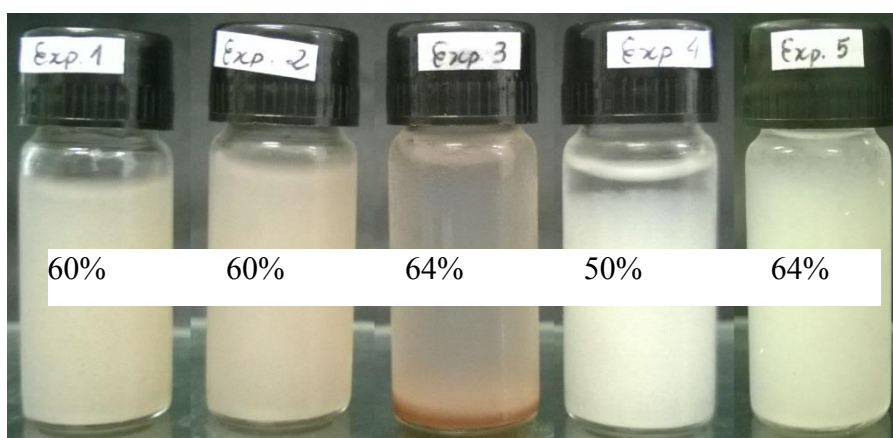
Comparando as suspensões 1 e 2, que foram obtidas com as fibras 2B e 3B, respectivamente, é possível verificar que o uso da fibra 3B, pelo fato da celulose estar mais exposta, fez com que a suspensão se tornasse mais escura, indicando possíveis processos de degradação da celulose visto que o ácido sulfúrico alcançou as fibrilas de celulose com maior facilidade.

Desta forma, as suspensões que apresentaram resultados satisfatórios quanto à coloração foram as suspensões obtidas nos experimentos 1, 4 e 5 uma vez que suspensões de coloração amarelada indicam processos de degradação da celulose e/ou presença de lignina residual (ROSA et al. 2010).

Na Figura 9 observam-se as imagens das suspensões 15 dias após o processo de ultrassonificação. As suspensões permaneceram dispersas de uma maneira geral, indicando uma boa estabilidade.

No experimento 3 uma sedimentação considerável de partículas pode ser observada, enquanto que no experimento 4 uma pequena separação de fases indica que a suspensão não está completamente estável (HAO et al., 2015).

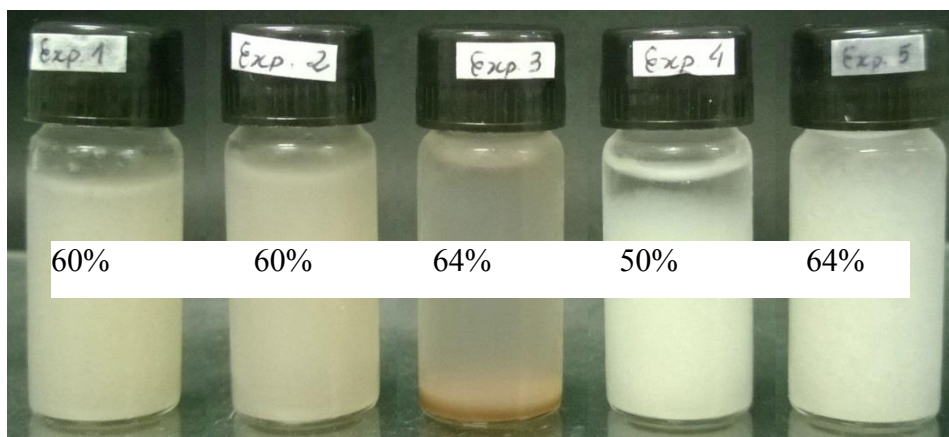
Figura 9 - Suspensões de CPB quinze dias após a ultrassonificação.



Fonte: Autoria própria.

Na imagem da Figura 10 é possível verificar que as suspensões 1, 2, 4 e 5 permaneceram turvas sem a ocorrência de decantação, mesmo após 30 dias da ultrassonificação.

Figura 10 - Suspensões de CPB um mês após a ultrassonificação.



Fonte: Autoria própria.

A turbidez e a não decantação das partículas após 30 dias da ultrassonificação é um forte indicativo da eficiência do processo de hidrólise, indicando que a sulfonação foi efetiva, uma vez que durante a hidrólise ácida grupos sulfatos substituem hidroxilas, e a presença destes grupos na superfície da celulose faz com que as mesmas permaneçam em suspensão devido à repulsão eletrostática (TEIXEIRA et al. 2010; GOH et al., 2016).

### 6.3 CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS DE CELULOSE

#### 6.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das fibras *in natura* e tratadas

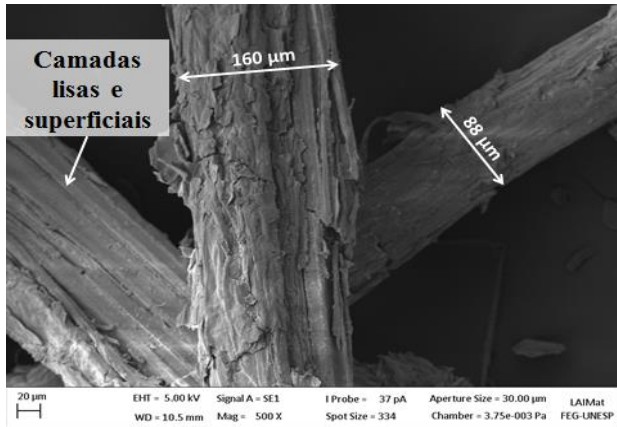
Com a análise de microscopia foi possível verificar as características das fibras quanto à morfologia e ao aspecto superficial e avaliar o efeito dos tratamentos químicos sobre a superfície das mesmas. As imagens de microscopia das fibras *in natura* e tratadas quimicamente estão apresentadas na Figura 11.

A fibra *in natura* (Fig. 11a) apresenta feixes de fibras com diâmetros entre 88 e 160  $\mu\text{m}$  e uma camada superficial lisa, associada à presença de ceras e extrativos, além dos constituintes amorfos como a lignina e a hemicelulose.

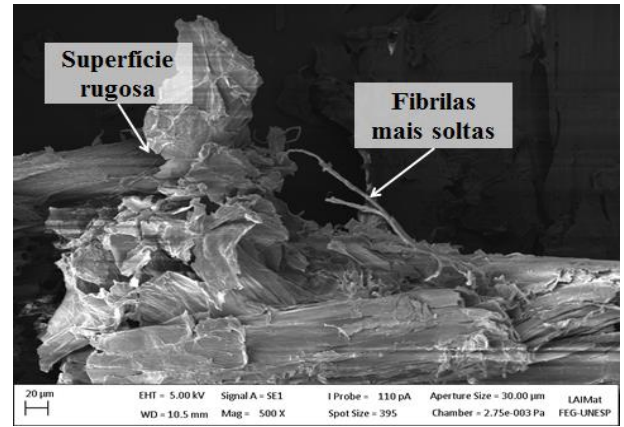
Com o tratamento alcalino (Fig.11b), são observadas fissuras causadas pela dissolução da hemicelulose, resultando em fibras com superfície rugosa, ou seja, com presença de reentrâncias que aumentam a área de contato. Também é possível observar as fibrilas mais

soltas devido ao efeito da remoção da lignina, considerando que a lignina atua como um ligante entre as fibrilas (ROSA et al, 2012; VANESSA et al., 2014).

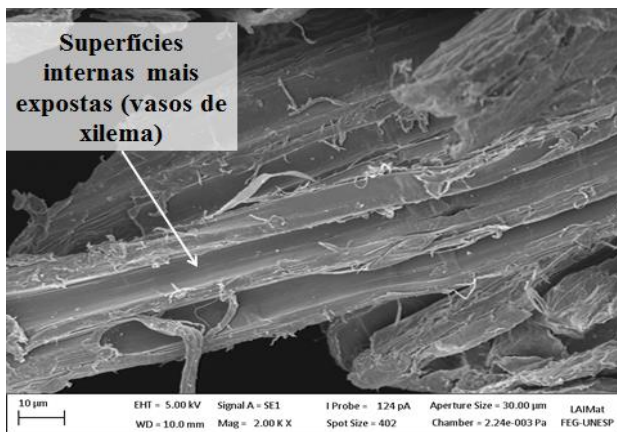
Figura 11 - Microscopia Eletrônica de Varredura das fibras (a) in natura, (b) após o tratamento alcalino, (c) 1B, (d) 2B e (e) 3B.



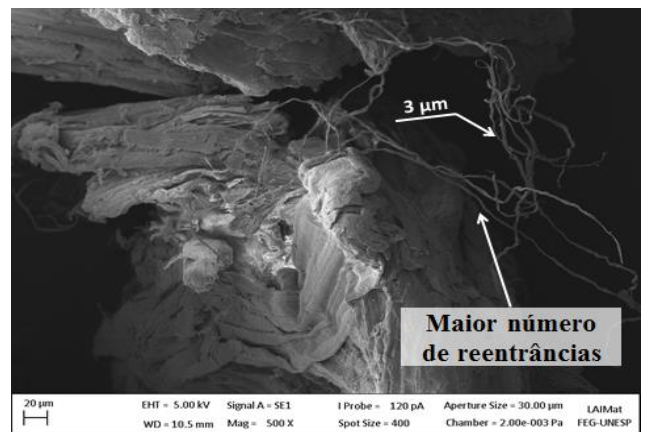
(a)



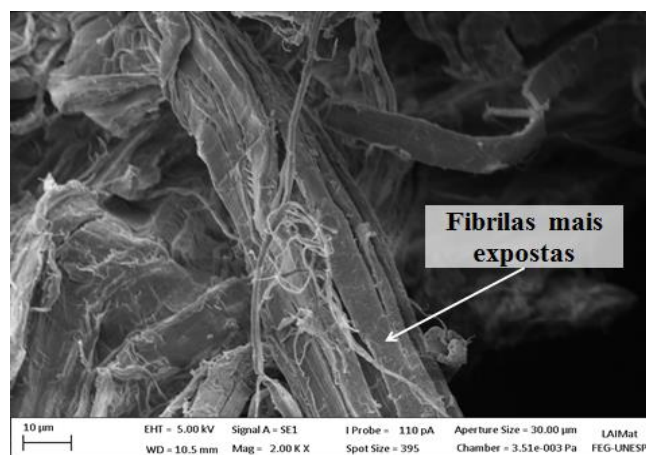
(b)



(c)



(d)



(e)

Esta modificação da morfologia da fibra após as etapas de tratamento químico também foi observado no trabalho de Mariano et al. (2016) para fibras de sisal tratadas com solução alcalina de hidróxido de sódio (10% m/v) e branqueadas com solução de peróxido de hidrogênio (40% v/v) e ácido acético (45% v/v).

Após os branqueamentos (Figuras 11c, 11d e 11e), observou-se a presença de fibrilas que apresentam diâmetros de aproximadamente 3  $\mu\text{m}$ , conforme indicado na Figuras 11d. A redução dos diâmetros das fibrilas é resultado do processo de desfibrilação acentuado causado pela remoção de lignina residual. Desta forma, a fibra branqueada exibe uma superfície de fibrilas uniformes finas e soltas, que indica a remoção de componentes amorfos (LU et al., 2013; SAELEE et al., 2016).

### 6.3.2 Difratomia de raios X (DRX) das fibras de celulose

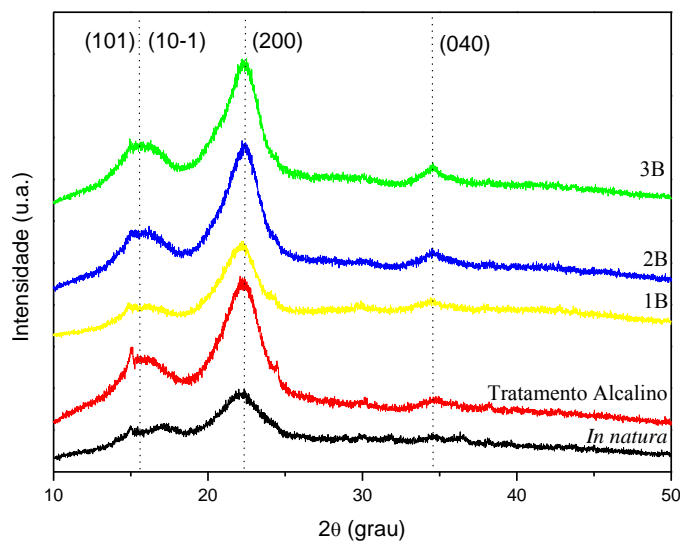
Uma maneira de comprovar se ocorreu uma remoção dos componentes amorfos e se a estrutura da celulose foi mantida, é através da análise de DRX (LU et al., 2013). A partir dos resultados obtidos apresentados nos difratogramas da Figura 12, observa-se a presença de três picos principais por volta de  $2\theta = 15^\circ$ ,  $2\theta = 22^\circ$  e  $2\theta = 35^\circ$  e um vale amorfo em  $18^\circ \leq 2\theta \leq 19^\circ$ . Estes picos, aparecem devido à formação de ligações de hidrogênio inter e intra moleculares de grupos hidroxilas, são característicos de materiais lignocelulósicos, e são referentes aos planos cristalográficos (101), (200) e (040), respectivamente, com estrutura de celulose tipo I (JULIE CHANDRA; GEORGE; NARAYANANKUTTY, 2016).

A estrutura cristalina da celulose I apresenta difração com  $2\theta = 15^\circ$ ,  $16^\circ$ ,  $22,5^\circ$  e  $34^\circ$ , desta forma, como não ocorreu alteração dos picos após os tratamentos afirma-se que a estrutura da celulose não foi significativamente alterada, preservando as regiões cristalinas (HAAFIZ et al., 2014; XIAO et al., 2015).

A partir dos difratogramas, determinou-se o índice de cristalinidade das fibras que estão apresentados na Tabela 3.

Verifica-se que com o avanço dos tratamentos químicos a cristalinidade das fibras aumenta comprovando a remoção dos constituintes amorfos tais como lignina e hemicelulose e permitindo um realinhamento das moléculas de celulose (LU et al., 2013; SAELEE et al., 2016).

Figura 12 - Difratoogramas de raios X das fibras *in natura* e tratadas.



Fonte: Autoria própria.

A variação do IC entre as fibras 1B, 2B e 3B não é significativa, podendo ser desconsiderada, o que indica que a quantidade de lignina removida de um tratamento para o outro é pequena quando comparado ao teor removido no primeiro branqueamento. O mesmo foi observado no trabalho de Medeiros et al. (2010).

Tabela 3 - Índice de cristalinidade das fibras do pseudocaule da bananeira.

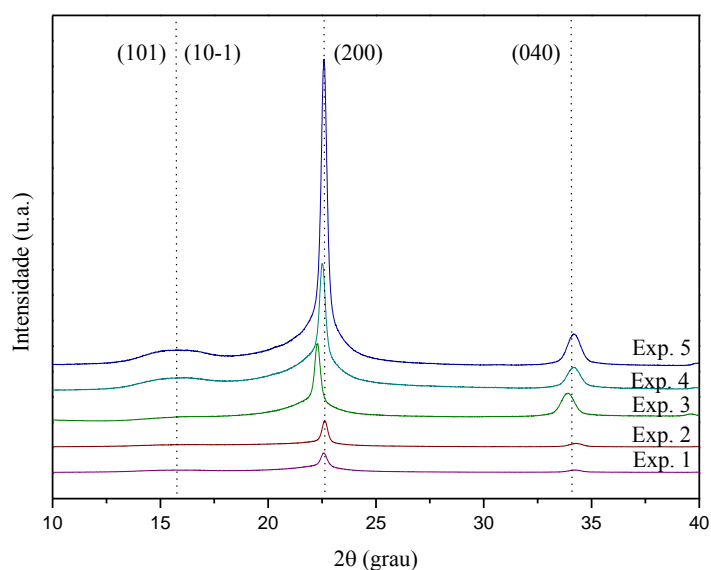
Fibra	I <sub>(200)</sub>	I <sub>(am)</sub>	IC (%)
<i>In natura</i>	930,517	448,428	51,81
<b>Trat. Alcalino</b>	1962,409	776,811	60,42
<b>1B</b>	1193,262	373,779	68,68
<b>2B</b>	1889,332	609,601	67,74
<b>3B</b>	1882,454	625,519	66,77

Analisando os difratogramas da celulose do pseudocaule da bananeira (CPB) após diferentes condições de hidrólise, apresentados na Figura 13, é possível notar os mesmos picos referentes aos planos cristalográficos (101), (200) e (400) observados para as fibras *in natura* e tratadas, o que confirma que a estrutura da celulose I não foi alterada.

Os picos referentes aos planos cristalográficos (200) são mais bem definidos e estreitos, indicando o maior teor de cristalinidade da CPB quando comparadas às fibras tratadas.

Este aumento da cristalinidade, confirmado pelos altos valores dos índices de cristalinidade apresentados na Tabela 4, é um forte indicativo da eficiência da hidrólise na remoção de celulose amorfa. Durante a hidrólise ácida os domínios amorfos de celulose são mais sensíveis às reações hidrolíticas e por isso são rapidamente destruídos (AHMADI et al., 2015).

Figura 13 - Análise de difratometria de raios X para as suspensões de CPB.



Fonte: Autoria própria.

O ácido sulfúrico é utilizado pois elimina regiões amorfas e introduz cargas negativas em superfícies nanoparticulares (LU et al., 2013). O aumento da concentração de ácido sulfúrico aumenta a efetividade do método de obtenção de celulose, porém, em altas concentrações de  $H_2SO_4$  pode ocorrer a degradação da celulose (SUN et al., 2016).

Ao comparar os valores do IC para as suspensões de CPB obtidas sob diferentes condições de hidrólise ácida, percebe-se que com o aumento da concentração de ácido sulfúrico observou-se um aumento gradativo do IC (exp. 3 e 5 > exp. 1 e 2 > exp. 4).

Tabela 4 - Índice de cristalinidade da CPB obtidas sob diferentes condições de hidrólise ácida.

<b>NPC</b>	<b>I<sub>(002)</sub></b>	<b>I<sub>(am)</sub></b>	<b>IC (%)</b>
<b>Exp. 1</b>	7786,496	985,542	87,34
<b>Exp. 2</b>	10361,314	1186,131	88,55
<b>Exp. 3</b>	30936,272	2283,829	92,62
<b>Exp. 4</b>	52446,659	7640,371	85,43
<b>Exp. 5</b>	122818,641	8402,583	93,16

Os maiores valores de IC foram obtidos nos experimentos 3 e 5 (Tabela 4), indicando que as condições de hidrólise utilizada, que foi a mesma nos dois experimentos, foi a mais efetiva na remoção de celulose amorfa. Entre estes, a única diferença foi o uso de fibras úmidas adicionadas ao ácido à temperatura ambiente utilizado no experimento 5, com isso, nota-se que esta mudança de procedimento evitou a formação de uma suspensão escura, como observado anteriormente, contudo não interferiu na eficiência da hidrólise visto que para os dois experimentos o índice de cristalinidade são similares.

Por outro lado, ao comparar os experimentos 1 e 2 observa-se que a diferença no uso de fibras 2B e 3B não interferiu nos valores de cristalinidade, conseqüentemente na eficiência da hidrólise, embora tenha interferido na coloração da suspensão pelo fato de a fibra 3B apresentar maior quantidade de celulose e menor quantidade de outros constituintes.

### 6.3.3 Análise termogravimétrica (TGA/DTG)

As curvas de TGA e DTG das fibras *in natura*, tratadas com solução alcalina e branqueadas (1B, 2B, 3B) encontram-se dispostas na Figura 14. Os dados de perda de massa e as temperaturas de degradação estão apresentados na Tabela 5.

Analisando as curvas de TGA e DTG das fibras observa-se que a degradação da celulose encontra-se no intervalo de 140° a 380°C para todas as fibras.

A fibra *in natura* apresenta um estágio de degradação (2° estágio) relacionado com a degradação da hemicelulose. Após o tratamento alcalino o pico do 2° estágio desapareceu indicando que o tratamento foi efetivo, visto que removeu a superfície externa da parede

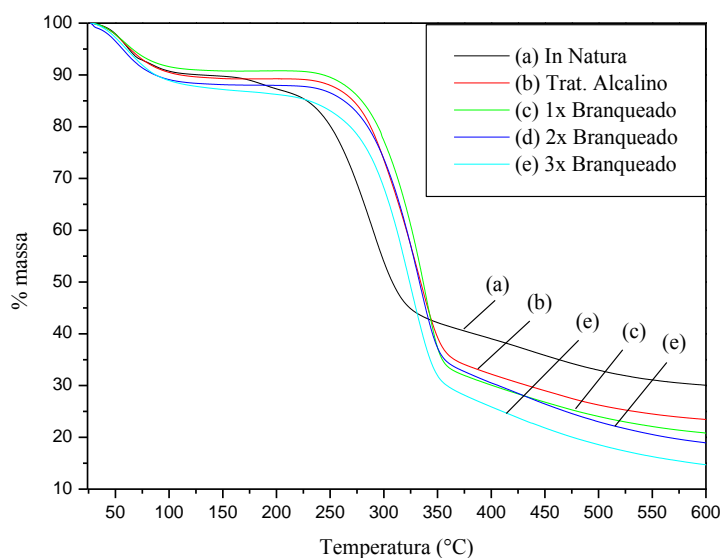
celular da fibra, como observado nas imagens de microscopia, e promoveu a decomposição da hemicelulose (VANESSA et al., 2014; FORTUNATI et al., 2015).

Os outros três estágios de degradação (1°, 3° e 4°) estão presentes em todas as fibras. O 1° estágio que se encontra no intervalo de 25°C a 130°C mostra uma pequena perda de massa devido à evaporação da água e compostos de baixo peso molecular. O terceiro estágio encontra-se na faixa de 200°C a 400°C e é devido à degradação da celulose e o início da degradação da lignina. No quarto estágio, próximo a 400°C a perda de massa é decorrente das reações de decomposição de componentes amorfos da celulose e/ou lignina (KALITA et al., 2015).

É importante destacar que a lignina, por ser um polímero fenólico altamente reticulado, apresenta um início da decomposição em 270°C e pode persistir até 700°C (ABRAHAM et al., 2013; SHELTAAMI et al., 2012; MEDEIROS et al., 2010).

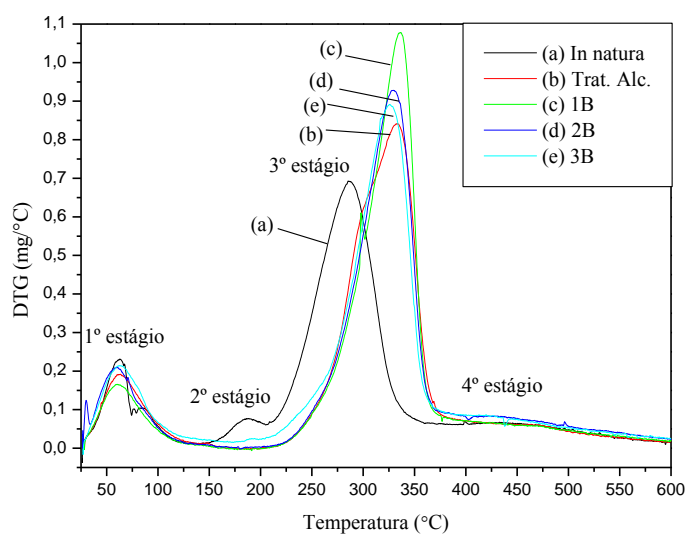
Os dados de perda de massa e os intervalos de temperatura nos quais ocorreram as perdas estão apresentados na Tabela 5, na qual observa-se também que, de acordo com o avanço dos pré-tratamentos químicos, foi ocorrendo uma diminuição dos resíduos obtidos a 600°C, indicando uma redução dos componentes amorfos o que comprova a eficácia dos tratamentos e corrobora com os resultados obtidos nas análises de microscopia, onde camadas mais internas das fibras permaneceram mais expostas.

Figura 14 - Curvas termogravimétricas das fibras *in natura* e tratadas: (a) TGA e (b) DTG.



(a)





(b)

Fonte: Aatoria própria.

O resíduo obtido a 600°C para as fibras 3B, aproximadamente 15%, esta relacionado à presença de lignina residual não solúvel que não foi removida com os tratamentos químicos (MUELLER et al., 2014a).

As temperaturas iniciais de degradação das fibras tratadas apresentaram um aumento de 38,9% quando comparadas com a fibra *in natura*, uma vez que os componentes amorfos removidos pelos tratamentos apresentam uma menor estabilidade térmica.

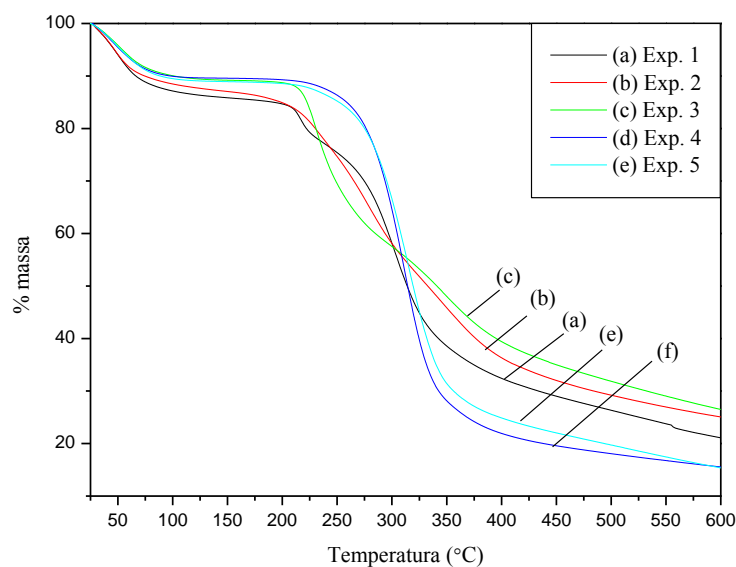
Tabela 5 - Perda de massa e temperaturas de degradação das fibras do pseudocaulis da bananeira.

Fibras	Estágio	Intervalo (°C)	T <sub>pico</sub> (°C)	T <sub>i</sub> (°C)	Perda de massa (%)	Resíduo a 600°C (%)
<i>in natura</i>	1º	25 - 125	63		9,94	
	2º	143 - 205	188	144	2,83	29,74
	3º	205 - 360	286		45,51	
	4º	360 - 600	430		11,44	
Trat. Alcalino	1º	25 - 127	63		10,38	
	3º	200 - 400	333	200	57,05	23,13
	4º	400 - 600	430		8,77	
1B	1º	25 - 127	60		9,05	
	3º	200 - 400	336	200	60,71	20,45

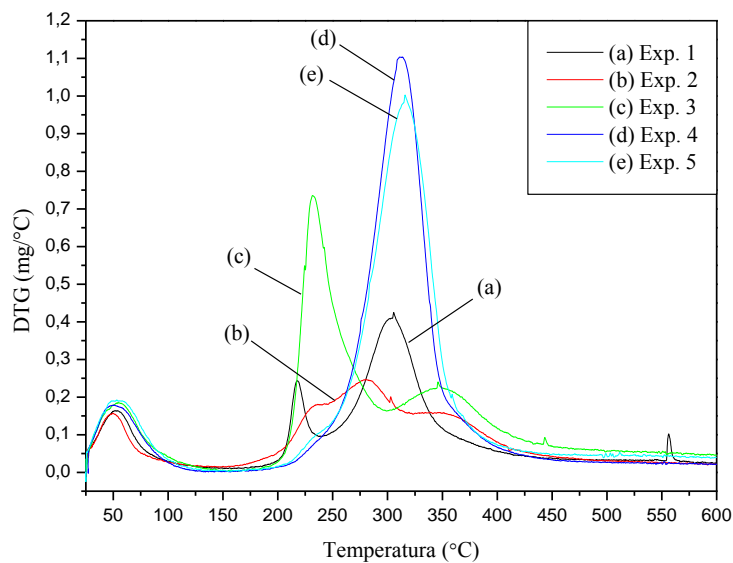
	4°	400 -600	430		9,29	
<b>2B</b>	1°	25 - 127	60		11,65	
	3°	200 - 400	329	200	57,47	18,44
	4°	400 -600	430		11,61	
<b>3B</b>	1°	25 - 127	63		12,26	
	3°	200 - 400	326	200	60,23	14,71
	4°	400 -600	430		11,29	

As curvas de TGA e DTG das nanofibras de CPB obtidas sob diferentes condições de hidrólise ácida estão apresentadas na Figura 15. Com a análise dos gráficos foi possível observar que os estágios de degradação da celulose aconteceram em diferentes intervalos de temperatura, com perdas de massa distintas em cada intervalo, conforme apresentado nos dados da Tabela 6.

Figura 15 - Curvas termogravimétricas da CPB (a) TGA e (b) DTG.



(a)



(b)

Fonte: Autoria própria.

Ao comparar as curvas termogravimétricas das CPB com as curvas das fibras *in natura* e tratadas, nota-se uma diferença significativa, que foi observada também para as fibras de resíduos de batata doce, algodão e bambu, nos trabalhos de Lu et al. (2013) e Pang et al. (2015), respectivamente.

Analisando a temperatura inicial de degradação, observou-se uma redução da estabilidade térmica quando comparada às fibras branqueadas. Isto ocorreu devido à presença de grupos sulfatos que promovem reações de desidratação, que liberam água e catalisam a decomposição da celulose (CORDEIRO et al., 2010; HENRIQUE et al., 2013).

O primeiro estágio de degradação, que ocorreu devido à evaporação de água no intervalo entre 25°C e 130°C para todos os experimentos, corresponde a uma perda de massa que varia entre 10,64 % (Exp. 3) a 13,68 % (Exp. 1).

O segundo estágio se inicia entre 162° e 175°C e corresponde ao início da degradação da celulose em todos os experimentos.

No Exp. 1 são observados dois picos, o primeiro entre 173°C e 238°C e o segundo entre 238°C e 600°C, enquanto que no Exp. 2 foram observados três picos nos intervalos de temperatura entre 162°C e 600°C.

O Exp. 3 também apresenta dois picos de degradação da celulose com início em 173°C e em 300°C. O pico em 173°C encontra-se deslocado para a esquerda, que é resultado de um ataque severo causado pelo ácido sulfúrico. Isto justifica também a coloração escura da suspensão.

Tabela 6 - Perda de massa e temperaturas de degradação para as nanofibras de CPB.

<b>Materiais</b>	<b>Intervalo (°C)</b>	<b>T<sub>pico</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>i</sub> (°C)</b>	<b>Perda de massa (%)</b>	<b>Resíduo a 600°C (%)</b>
<b>Exp. 1</b>	25 - 125	53		13,68	
	173 - 238	218	173	8,30	21,24
	238 - 600	304		55,61	
<b>Exp. 2</b>	25 - 127	50		12,41	
	162 - 240	234	162	9,41	25,13
	240 - 324	280		25,32	
	324 - 600	352		26,88	
<b>Exp. 3</b>	25 - 130	55		10,64	
	173 - 300	232	173	31,56	26,52
	300 - 600	351		31,00	
<b>Exp. 4</b>	25 - 130	50	173	10,66	15,58
	173 - 600	312		73,55	
<b>Exp. 5</b>	25 - 130	53	166	10,97	15,46
	166 - 247	316		73,45	

A presença de diferentes picos de degradação da celulose está relacionada com a diferença de sulfonação e com a presença de lignina residual. O pico de menor temperatura indica que ocorreu uma sulfonação mais efetiva, visto que os grupos sulfatos diminuem a temperatura de degradação da celulose. O pico de maior temperatura indica que a sulfonação foi menos efetiva, ou seja, as regiões amorfas da celulose foram menos atacadas pelo ácido (TEODORO et al. 2011).

Ao analisar os dados da Tabela 6, observa-se que os experimentos 1, 2 e 3 apresentam resíduo próximo (entre 21 e 26%), assim como os experimentos 4 e 5 (15%).

Ao comparar os experimentos 1 e 2, observa-se que a CPB obtida no experimento 2, que foi feito com a fibra 3B, teve maior porcentagem de resíduo. Isso indica que o exp. 2 por ter a celulose mais exposta foi mais atacado pelo ácido sulfúrico, visto que a sulfonação tende a aumentar o resíduo final (WANG; SHANKAR; RHIM, 2017).

Além disso, ao comparar os experimentos 4, 2 e 3 (em ordem crescente de concentração), observa-se que os experimentos 2 e 3 apresentaram uma sulfonação mais heterogênea do que

o experimento 4. Porém, ao comparar o aspecto visual das suspensões, percebe-se que enquanto as suspensões obtidas nos experimentos 2 e 3 permaneceram estáveis (sem decantação de partículas), no exp. 4 a suspensão começou a apresentar uma coluna de água translúcida na parte superior do frasco, o que indica que apresenta partículas nanométricas, e podem ainda existir partículas micrométricas.

Apesar de existirem partículas sedimentadas no experimento 3, o mesmo não apresentou uma coluna de água translúcida como no experimento 4. Assim, apesar do experimento 4 apresentar uma sulfonação homogênea, a hidrólise não foi eficiente para produzir 100% de celulose nanométrica, o que é esperado quando se utiliza hidrólise ácida.

E por fim, ao comparar os experimentos 3 e 5, percebe-se que no experimento 5 obteve-se uma sulfonação homogênea e mais eficiente, sem prejudicar a cristalinidade da CPB, assim como a temperatura do pico, quando comparado com a DTG da fibra 3B apresentou uma diminuição de 326°C para 316°C.

A coloração das duas suspensões (3 e 5) também confirmam os resultados obtidos pela análise térmica, além disso, a decantação do experimento 3 pode estar relacionada com a parte da celulose que não foi sulfonada corretamente.

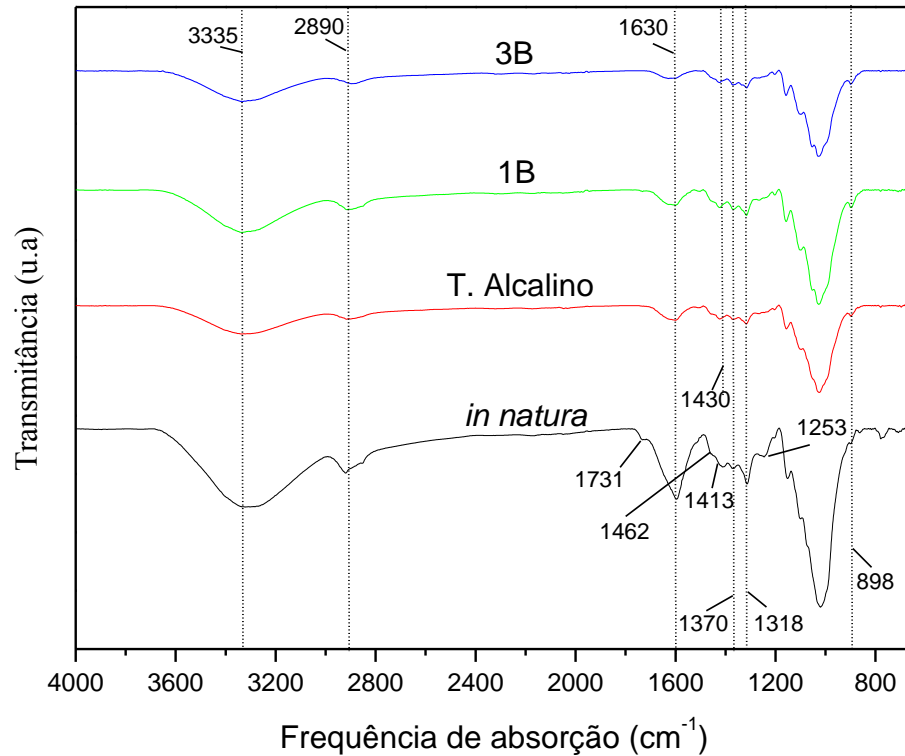
#### **6.3.4 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)**

Os grupos funcionais presentes nas fibras do pseudocaule da bananeira e nas suspensões de CPB foram estudados através de espectros de FTIR. As bandas de absorção apresentadas nas Figuras 16 e 17 são características de fibras lignocelulósicas e é possível observar uma semelhança entre os espectros das fibras e das nanofibras.

Em todos os espectros observa-se uma banda larga em 3335  $\text{cm}^{-1}$ , que representa vibrações de estiramento O-H e dobramento dos grupos OH de celulose, sendo estes os principais grupos ativos da fibra (WANG; HU, 2016; KARIMI et al., 2014).

As vibrações de estiramento dos grupos O-H e C-H estão presentes nos espectros das fibras e das CPB nos intervalos entre 3700-3000  $\text{cm}^{-1}$  e 2900-2800  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. Estas vibrações são de grupos funcionais da celulose, da água absorvida e de grupos de hemicelulose (KARIMI et al., 2014; TIAN et al., 2016; AHMADI; MADADLOU; SABOURI, 2015; ZHANG et al., 2015; SAELEE et al., 2016; PANG et al., 2015).

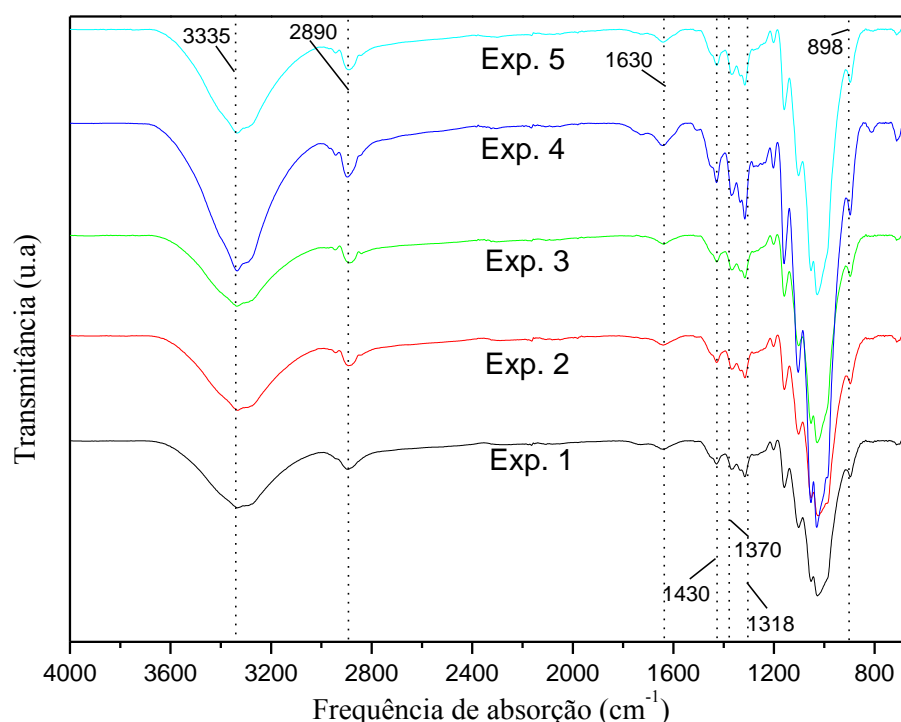
Figura 16 - Espectros no Infravermelho das fibras de pseudocaule da bananeira *in natura*, com tratamento alcalino, 1B e 3B.



Fonte: Autoria própria.

Na fibra *in natura* percebe-se uma banda em  $1731\text{ cm}^{-1}$  referente à vibração de estiramento da ligação C-O do grupo acetil presente na hemicelulose, pectina ou ligação éster de grupos carboxílicos presentes na lignina e/ou na hemicelulose (COSTA et al., 2015; KARIMI et al., 2014; SAELEE et al., 2016; JIANG; HSIEH, 2015). Esta banda desapareceu após o tratamento alcalino, indicando remoção de hemicelulose e lignina, assim como observados nas análises de microscopia, DRX e TGA.

Figura 17 - Espectros no Infravermelho para as nanofibras de CPBs obtidas sob diferentes condições de hidrólise.



Fonte: Autoria própria.

A banda em  $1630\text{ cm}^{-1}$  presente tanto nos espectros das fibras quanto nos das CPBs corresponde a água absorvida (AHMADI; MADADLOU; SABOURI, 2015), esta banda apresenta maior intensidade para a fibra *in natura* e para as suspensões de CPB. De acordo com Ahmadi et al. (2015), para as suspensões, este fator indica um maior número de sulfatos de superfície nas partículas de CPB, pois aumentam a interação de íon-dipolo e/ou dipolo-dipolo com moléculas de água.

Na fibra *in natura* percebe-se uma banda em  $1413\text{ cm}^{-1}$  que representa o dobramento simétrico da ligação do grupo  $\text{CH}_2$ . Esta é uma banda típica da celulose e encontra-se em todos os espectros das fibras e das CPBs. Após a hidrólise ácida, foi deslocada para  $1430\text{ cm}^{-1}$  (TIAN et al., 2016; SAELEE et al., 2016; MIAO et al., 2016).

Também se observa uma banda em  $1370\text{ cm}^{-1}$ , nos espectros das fibras e das CPBs, que representa a deformação assimétrica da ligação C-H (ZHANG et al., 2015; SAELEE et al., 2016; COSTA et al., 2015). A banda em  $1318\text{ cm}^{-1}$  representa o dobramento da ligação C-H da celulose e está presente tanto nos espectros das fibras quanto nos das CPBs (SAELEE et al., 2016; LAMAMING et al., 2017).

Em todos os espectros observa-se uma região entre 1200 e 1059  $\text{cm}^{-1}$  que representa a banda de estiramento C-O e deformação de celulose, lignina e hemicelulose residual (SAELEE et al., 2016; PANG et al., 2015; JIANG; HSIEH, 2015). Também observa-se picos a 898  $\text{cm}^{-1}$  que indicam a estrutura típica da celulose, ligações  $\beta$ -glicosídicas do anel de glicose, presente em todos os espectos (SAELEE et al., 2016; PANG et al., 2015; MIAO et al., 2016; JIANG; HSIEH, 2015).

No espectro da fibra *in natura* apareceram 2 bandas de absorção decorrentes da presença de componentes da lignina e/ou da hemicelulose. Em 1253  $\text{cm}^{-1}$  que representa o estiramento de C-O de componentes de hemicelulose ou de éter presentes na lignina e em 1462  $\text{cm}^{-1}$  que representa vibrações C-C de anéis aromáticos da lignina e dobramentos de C-H de lignina e hemicelulose (SAELEE et al., 2016). Ambos desapareceram após o tratamento alcalino, o que indica que o tratamento foi eficiente na remoção de hemicelulose e parte de lignina da fibra.



## 7 CONCLUSÃO

Através do estudo realizado neste trabalho a obtenção de celulose com dimensões micro e nanométricas a partir do pseudocaule da bananeira foi efetiva. Ao avaliar os pré-tratamentos químicos realizados nas fibras, observa-se que estes promoveram a remoção dos constituintes amorfos, comprovado pela mudança da coloração das fibras, pelos dados obtidos no DRX, onde ocorreu um aumento da cristalinidade da fibra após os tratamentos, pelo aumento de fibrilas e reentrâncias observadas por imagens geradas no MEV, pelo desaparecimento de um pico de degradação da curva de análise termogravimétrica, e pelo FTIR que indicou o desaparecimento de bandas específicas.

A hidrólise ácida, com a utilização de ácido sulfúrico, promoveu um tratamento eficiente que gerou suspensões estáveis e de coloração clara. Pela análise de DRX observa-se que a hidrólise ácida promoveu um aumento da cristalinidade devido à remoção de celulose amorfa atingindo um máximo de 93,16%. Pela análise TG/DTG observou-se que após a hidrólise ocorreu uma diminuição da temperatura de degradação, de 200°C das fibras para 166°C das suspensões. Isto comprova a eficiência da hidrólise na sulfonação dos grupos funcionais da celulose cristalina.

Dentre as 5 condições de hidrólise ácida, as suspensões que apresentaram melhor resultado quanto ao índice de cristalinidade, as propriedades térmicas, o aspecto visual em relação à decantação e quanto a coloração foi o experimento 5 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 64% (m/m), a 45°C por 30 min), comprovando que, neste caso, quanto maior a concentração de ácido sulfúrico, mais eficiente a obtenção de celulose.

Desta forma, com os resultados apresentados foi possível comprovar a viabilidade do uso de pseudocaule da bananeira para a extração de celulose com dimensões micro e nanométricas e compreender as influências e importâncias dos tratamentos químicos e variações das condições de hidrólise para um processo efetivo de obtenção.

## REFERÊNCIAS

- KHALIL, H. P. S. A.; DAVOUDPOUR, Y.; ISLAM, M. N.; MUSTAPHA, A.; SUDESH, K.; DUNGANI, R.; JAWAID, M. Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: a review. **Carbohydrate Polymers**, Inglaterra, v. 99, p. 649–665, 2014.
- ABITBOL, T.; RIVKIN, A.; CAO, Y.; NEVO, Y.; ABRAHAM, E.; BEN-SHALOM, T.; LAPIDOT, S.; SHOSEYOV, O. Nanocellulose, a tiny fiber with huge applications. **Current Opinion in Biotechnology**, Inglaterra, v. 39, n.1, p. 76–88, 2016.
- ABRAHAM, E.; DEEPA, B.; POTHEN L.A.; CINTIL, J.; THOMAS, S.; JOHN, M. J.; ANANDJIWALA, R.; NARINE, S. S. Environmental friendly method for the extraction of coir fibre and isolation of nanofibre. **Carbohydrate Polymers**, Inglaterra, v. 92, n. 2, p. 1477–1483, 15 fev. 2013.
- AHMADI, M.; MADADLOU, A.; SABOURI, A. A. Isolation of micro- and nano-crystalline cellulose particles and fabrication of crystalline particles-loaded whey protein cold-set gel. **Food chemistry**, Inglaterra, v. 174, p. 97–103, 1 maio 2015.
- ALLOIN, F.; D'APREA, A.; DUFRESNE, A.; KISSI, N. E.; BOSSARD, F. Poly(oxyethylene) and ramie whiskers based nanocomposites: influence of processing: extrusion and casting/evaporation. **Cellulose**, França, v. 18, n. 4, p. 957–973, 20 abr. 2011.
- ANDRADE, F.; CHAWLA, N.; DIAS, R.; FILHO, T. Tensile behavior of high performance natural ( sisal ) fibers. **Composites Science and Technology**, Inglaterra, v. 68, n. 15–16, p. 3438–3443, 2008.
- AYUK, J. E.; MATHEW, A. P.; OKSMAN, K. The effect of plasticizer and cellulose nanowhisiker content on the dispersion and properties of cellulose acetate butyrate nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, Estados Unidos, v. 114, n. 5, p. 2723–2730, 2009.
- BENINI, K.C.C.C. **Compósitos de nanocelulose/PHBV**: manta microfibrilica por eletrofição, 2015. 166f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Guaratinguetá, 2015.
- BENINI, K.C.C.C. **Desenvolvimento e caracterização de compósitos poliméricos reforçados com fibras lignocelulósicas**: HIPS/fibra da casca do coco verde e bagaço de cana de açúcar, 2011. 125f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Guaratinguetá, 2011.
- Blogbananeira. **Imagem: o que é bananeira?** . Disponível em: < <https://blogbananeira.wordpress.com/about/>>. Acesso em: 10 jan. 2017.
- BRINCHI, L.; COTANA, F.; FORTUNATI, E.; KENNY, J. M. Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: Technology and applications. **Carbohydrate Polymers**, Inglaterra, v. 94, n. 1, p. 154–169, 15 abr. 2013.

CAO, Y.; JIANG, Y.; SONG, Y.; CAO, S.; MIAO, M.; FENG, X.; FANG, J.; SHI, L. Combined bleaching and hydrolysis for isolation of cellulose nanofibrils from waste sackcloth. **Carbohydrate Polymers**, Inglaterra, v. 131, p. 152–158, 2015.

CORDEIRO, E. M. S.; PEREIRA, A. L. S.; NASCIMENTO, D. M.; MORAIS, J. P. S.; SOUZA FILHO, M. S. M.; ROSA, M. F. **Extração e Caracterização de Nanocelulose de Fibras do Pseudocaule da Bananeira**. Instituto Federal do Ceará, Fortaleza, Departamento de Química e Meio Ambiente, 2010.

CORRÊA, A. C.; TEIXEIRA, E. M.; PESSAN, L. A.; MATTOSO, L. H. C. Cellulose nanofibers from curaua fibers. **Cellulose**, França, v. 17, n. 6, p. 1183–1192, 22 set. 2010.

COSTA, L. A. S.; ASSIS, D. J.; GOMES, G. V. P.; DA SILVA, J. B. A.; FONSÊCA, A. F.; DRUZIAN, J. I. Extraction and characterization of nanocellulose from corn stover. **Materials Today: Proceedings**, Inglaterra, v. 2, n. 1, p. 287–294, 2015.

ERTAS, M.; ACEMIOGLU, B.; ALMA, M. H.; USTA, M. Removal of methylene blue from aqueous solution using cotton stalk, cotton waste and cotton dust. **Journal of Hazardous Materials**, Holanda, v. 183, n. 1–3, p. 421–427, 15 nov. 2010.

FARIA-TISCHER, P. C. S.; TISCHER, C.; HEUX, L.; LE DENMAT, S.; PICART, C.; SIERAKOWSKI, M. R.; PUTAUX, J. L. Preparation of cellulose II and III films by allomorphic conversion of bacterial cellulose I pellicles. **Materials Science and Engineering: C**, Suíça, v. 51, p. 167–173, jun. 2015.

FLAUZINO NETO, W. P.; SILVÉRIO, H. A.; DANTAS, N. O.; PASQUINI, D. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue - soy hulls. **Industrial Crops and Products**, Inglaterra, v. 42, n. 1, p. 480–488, mar. 2013.

FORTUNATI E., LUZI F., PUGLIA D., PETRUCCI R., KENNY J.M., TORRE L. Processing of PLA nanocomposites with cellulose nanocrystals extracted from Posidonia oceanica waste: innovative reuse of coastal plant. **Industrial Crops and Products**, Inglaterra, v. 67, p. 439–447, maio 2015.

GÍRIO, F. M.; FONSECA, C.; CARVALHEIRO, F.; DUARTE, L. C.; MARQUES, S. Bioresource technology hemicelluloses for fuel ethanol: a review. **Bioresource Technology**, Inglaterra, v. 101, n. 13, p. 4775–4800, 2010.

GOH, K. Y.; CHING, Y. C.; CHUAH, C. H.; ABDULLAH, L. C.; LIOU, N. S. Individualization of microfibrillated celluloses from oil palm empty fruit bunch: comparative studies between acid hydrolysis and ammonium persulfate oxidation. **Cellulose**, França, v. 23, n. 1, p. 379–390, 2016.

GOMES, A.; MATSUO, T.; GODA, K.; OHGI J. Development and effect of alkali treatment on tensile properties of curaua fiber green composites. **Composites: Part A**, Inglaterra, v. 38, p. 1811–1820, 2007.

GUIMARÃES, B. M. R. **Tratamento químico de partículas de pseudocaule da bananeira visando à produção de painéis aglomerados**. 2012. 93f. Dissertação (Mestrado em) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2012.

GUIMARÃES, J. L.; FROLLINI, E.; SILVA, C. G.; WYPYCH, F.; SATYANARAYANA, K. G. Characterization of banana, sugarcane bagasse and sponge gourd fibers of Brazil. **Industrial Crops and Products**, Inglaterra, v. 30, p. 407–415, 2009.

HAAFIZ, M. K. M.; EICHHORN, S. J.; HASSAN, A.; JAWAID, M. Isolation and characterization of microcrystalline cellulose from oil palm biomass residue. **Carbohydrate Polymers**, Inglaterra, v. 93, n. 2, p. 628–634, 2 abr. 2013.

HAAFIZ, M. K. M.; HASSAN, A.; ZAKARIA, Z.; INUWA, I. M. Isolation and characterization of cellulose nanowhiskers from oil palm biomass microcrystalline cellulose. **Carbohydrate Polymers**, Inglaterra, v. 103, n. 1, p. 119–125, 2014.

HAO, X.; SHEN, W.; CHEN, Z.; ZHU, J.; FENG, L.; WU, Z.; WANG, P.; ZENG, X.; WU, T. Self-assembled nanostructured cellulose prepared by a dissolution and regeneration process using phosphoric acid as a solvent. **Carbohydrate Polymers**, Inglaterra, v. 123, p. 297–304, jun. 2015.

HEGGSET, E. B.; CHINGA-CARRASCO, G.; SYVERUD, K. Temperature stability of nanocellulose dispersions. **Carbohydrate Polymers**, Inglaterra, v. 157, p. 114–121, 2017.

HENRIQUE, M. A.; SILVÉRIO, H. A.; FLAUZINO NETO, W. P.; PASQUINI, D. Valorization of an agro-industrial waste, mango seed, by the extraction and characterization of its cellulose nanocrystals. **Journal of Environmental Management**, Inglaterra, v. 121, p. 202–209, 2013.

HOSSAIN, A. B. M. S.; IBRAHIMA, N. A.; ALEISSA, M. S. Nano-cellulose derived bioplastic biomaterial data for vehicle bio-bumper from banana peel waste biomass. **Data in Brief**, Inglaterra, v. 8, p. 286–294, 2016.

JIANG, F.; HSIEH, Y.-L. Cellulose nanocrystal isolation from tomato peels and assembled nanofibers. **Carbohydrate Polymers**, Inglaterra, v. 122, p. 60–68, maio 2015.

JU X., BOWDEN M., BROWN E. E., ZHANG X. An improved X-ray diffraction method for cellulose crystallinity measurement. **Carbohydrate Polymers**, Inglaterra, v. 123, p. 476–481, jun. 2015.

JULIE CHANDRA, C. S.; GEORGE, N.; NARAYANANKUTTY, S. K. Isolation and characterization of cellulose nanofibrils from arecanut husk fibre. **Carbohydrate Polymers**, Inglaterra, v. 142, p. 158–166, 2016.

JÚSTIZ-SMITH, N. G.; VIRGO, G. J.; BUCHANAN, V. E. Potential of Jamaican banana, coconut coir and bagasse fibres as composite materials. **Materials Characterization**, Estados Unidos v. 9, p. 5–10, 2008.

KALITA, E.; NATH, B. K.; DEB, P.; AGAN, F.; ISLAM, MD R.; SAIKIA, K. High quality fluorescent cellulose nanofibers from endemic rice husk: Isolation and characterization. **Carbohydrate Polymers**, Inglaterra, v. 122, p. 308–313, 2015.

KARIMI, S.; TAHIR, P. M.; KARIMI, A.; DUFRESNE, A.; ABDULKHANI, A. Kenaf bast cellulosic fibers hierarchy: a comprehensive approach from micro to nano. **Carbohydrate Polymers**, Inglaterra, v. 101, n. 1, p. 878–885, 30 jan. 2014.

LAMAMING, J.; HASHIM, R.; LEH, C. P.; SULAIMAN, O. Properties of cellulose nanocrystals from oil palm trunk isolated by total chlorine free method. **Carbohydrate Polymers**, Inglaterra, v. 156, p. 409–416, 2017.

LENGOWSKI, E. C.; MAGALHÃES, W. L. E.; NISGOSKI, S.; MUNIZ, G. I. B.; SATYANARAYANA, K. G.; LAZZAROTTO, M. New and improved method of investigation using thermal tools for characterization of cellulose from eucalypts pulp. **Thermochimica Acta**, Holanda, v. 638, p. 44–51, 2016.

**Levantamento Sistemático da Produção Agrícola**. Rio de Janeiro v.29 n.1 p.1-78 janeiro.2016.

LI Y., LIAO Y., CAO X., WANG T. Advances in hexitol and ethylene glycol production by one-pot hydrolytic hydrogenation and hydrogenolysis of cellulose. **Biomass and Bioenergy**, Inglaterra, v. 74, p. 148–161, mar. 2015.

LI, K; FU, S; ZHAN, H; ZHAN, Y; LUCIA, L. Analysis of the chemical composition and morphological structure of banana pseudo-stem. **Bioresources**, Inglaterra, v. 5, p. 576-585, 2010.

LICHTEMBERG, L. A.; LICHTEMBERG, P. S. F. Avanços na bananicultura brasileira. **Simpósio internacional de fruticultura – Avanços na Fruticultura**, Jaboticabal, v. E. 029-036, Outubro 2011.

LOUCHOUARN, P.; AMON, R. M. W.; DUAN, S.; PONDELL, C.; SEWARD, S. M.; WHITE, N. Analysis of lignin-derived phenols in standard reference materials and ocean dissolved organic matter by gas chromatography / tandem mass spectrometry. **Marine Chemistry**, Holanda, v. 118, n. 1–2, p. 85–97, 2010.

LU, H.; GUI, Y.; ZHENG, L.; LIU, X. Morphological, crystalline, thermal and physicochemical properties of cellulose nanocrystals obtained from sweet potato residue. **Food Research International**, Inglaterra, v. 50, n. 1, p. 121–128, jan. 2013.

MARIANO, M. **Obtenção, caracterização e aplicação de nanocristais de celulose obtidos a partir do sisal. 2013**. 116 f. Dissertação de pós-graduação (Título de mestre, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

MARIANO, M.; CERCENÁ, R.; SOLDI, V. Thermal characterization of cellulose nanocrystals isolated from sisal fibers using acid hydrolysis. **Industrial Crops & Products**, Inglaterra, v. 94, p. 454–462, 2016.

MAZIERO, P.; OLIVEIRA, M.; MACHADO, D.; BATISTA, T.; CRISTINA, C.; CAVALHEIRO, S.; NEUMANN, M. G.; FELIX, A.; JACKSON, G.; ROCHA, M.; POLIKARPOV, I.; GONC, A. R. Structural features of lignin obtained at different alkaline

oxidation conditions from sugarcane bagasse. **Industrial Crops & Products**, Inglaterra, v. 35, p. 61–69, 2012.

MEDEIROS, E. S.; MALMONGE, J. A.; GREGORSKI, K. S.; WOOD, D. F.; MATTOSO, L. H. C.; GLENN, G.; ORTS, W. J.; IMAM, S. H. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. **Carbohydrate Polymers**, Inglaterra, v. 81, n. 1, p. 83–92, 2010.

MIAO, X.; LIN, J.; TIAN, F.; LI, X.; BIAN, F.; WANG, J. Cellulose nanofibrils extracted from the byproduct of cotton plant. **Carbohydrate Polymers**, Inglaterra, v. 136, p. 841–850, 2016.

MORAIS, J. P. S.; ROSA, M. F.; SOUZA FILHO, M. S.; NASCIMENTO, L. D.; NASCIMENTO, D. M.; CASSALES, A. R. Extraction and characterization of nanocellulose structures from raw cotton linter. **Carbohydrate Polymers**, Inglaterra, v. 91, n. 1, p. 229–235, 2 jan. 2013.

MUELLER, S.; WEDER, C.; FOSTER, E. J. Isolation of cellulose nanocrystals from pseudostems of banana plants. **RSC Advances**, Inglaterra, v. 4, n. 2, p. 907, 2014b.

MUELLER, S.; WEDER, C.; FOSTER, E. J. Isolation of cellulose nanocrystals from pseudostems of banana plants. **RSC Advances**, Inglaterra, p. 907–915, 2014a.

PAAKKO, M.; ANKERFORS, M.; KOSONEN, H.; NYKANEN, A.; AHOLA, S.; OSTERBERG, M.; RUOKOLAINEN, J.; LAINE, J.; LARSSON, P. T.; IKKALA, O.; LINDSTROM, T. Enzymatic Hydrolysis Combined with Mechanical Shearing and High-Pressure Homogenization for Nanoscale Cellulose Fibrils and Strong Gels. **Biomacromolecules**, Estados Unidos, v. 8, p. 1934–1941, 2007.

PANG, J.; WU, M.; ZHANG, Q.; TAN, X.; XU, F.; ZHANG, X.; SUN, R. Comparison of physical properties of regenerated cellulose films fabricated with different cellulose feedstocks in ionic liquid. **Carbohydrate Polymers**, Inglaterra, v. 121, p. 71–78, maio 2015.

PASQUINI, D.; TEIXEIRA, E. M.; CURVELO, A. A. S.; BELGACEM, M. N.; DUFRESNE, A. Extraction of cellulose whiskers from cassava bagasse and their applications as reinforcing agent in natural rubber. **Industrial Crops and Products**, Inglaterra, v. 32, n. 3, p. 486–490, nov. 2010.

PEREDA, M.; DUFRESNE, A.; ARANGUREN, M. I.; MARCOVICH, N. E. Polyelectrolyte films based on chitosan/olive oil and reinforced with cellulose nanocrystals. **Carbohydrate Polymers**, Inglaterra, v. 101, n. 1, p. 1018–1026, 30 jan. 2014.

PEREIRA, A. L. S.; NASCIMENTO, D. M. N.; SOUZA FILHO, M. S. M.; MORAIS, J. P. S.; VASCONCELOS, N. F.; FEITOSA, J. P. A.; BRÍGIDA, A. I. S.; ROSA, M. F. Improvement of polyvinyl alcohol properties by adding nanocrystalline cellulose isolated from banana pseudostems. **Carbohydrate Polymers**, Inglaterra, v. 112, p. 165–172, 2014.

PEREIRA, A. L. S. **Extração de nanocelulose de fibras vegetais**, 2010. 54f. Trabalho de conclusão de curso – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.

ROSA, M. F.; MEDEIROS E. S.; MALMONGED, J. A.; GREGORSKI K. S.; WOOD, D. F.; MATTOSO, L. H. C.; GLENN, G.; ORTS W. J.; IMAM, S. H. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. **Carbohydrate polymers**, Inglaterra, v. 81, p. 83-92, 2010.

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**, Inglaterra v. 87, n. 2, p. 1131–1138, jan. 2012.

SAARIKOSKI, E.; RISSANEN, M.; SEPPÄLÄ, J. Effect of rheological properties of dissolved cellulose/microfibrillated cellulose blend suspensions on film forming. **Carbohydrate polymers**, Inglaterra, v. 119, p. 62–70, 30 mar. 2015.

SAELEE, K.; YINGKAMHAENG, N.; NIMCHUA, T.; SUKYAI, P. An environmentally friendly xylanase-assisted pretreatment for cellulose nanofibrils isolation from sugarcane bagasse by high-pressure homogenization. **Industrial Crops and Products**, Inglaterra, v. 82, p. 149–160, 2016.

SANTOS, F. A.; QUEIRÓZ, J. H.; COLODETTE, J. L.; FERNANDES, S. A.; GUIMARAES, V. M.; REZENDE, S. T. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, Brasil, v. 35, n. 5, p. 1004–1010, 2012.

SANTOS, R. M.; FLAUZINO NETO, W. P.; SILVÉRIO, H. A.; MARTINS, D. F.; DANTAS, N. O.; PASQUINI, D. Cellulose nanocrystals from pineapple leaf, a new approach for the reuse of this agro-waste. **Industrial Crops and Products**, Inglaterra, v. 50, p. 707–714, out. 2013.

SANTUCCI, B. S.; BRAS, J.; BELGACEM, M. N.; CURVELO, A. A. S.; PIMENTA, M. T. B. Evaluation of the effects of chemical composition and refining treatments on the properties of nanofibrillated cellulose films from sugarcane bagasse. **Industrial Crops and Products**, Inglaterra, v. 91, p. 238–248, 2016.

SCREMIN, L. B.; **Controle analítico das perdas ligno(hemi)celulósicas durante a derivatização química do bagaço de cana**. 2014. 65f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado / Licenciatura em Química Tecnológica com ênfase ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

SEGAL, L.; CREELY, J.; MARTIN JR., 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**, Estados Unidos, v.29, p.786–794, 1959.

SHELTAMI, R. M.; ABDULLAH, I.; AHMAD, I.; DUFRESNE, A.; & KARGARZADEH, H. Extraction of cellulose nanocrystals from mengkuang leaves (*Pandanus tectorius*). **Carbohydrate Polymers**, Inglaterra, v. 88, n. 2, p. 772–779, abr. 2012.

SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Cellulosic Bionanocomposites: A review of preparation, properties and applications. **Polymers**, Estados Unidos, v. 2, p. 728-765, 2010.

SIRÓ, I.; PLACKETT, D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. **Cellulose**, França, (2010) 17:459–494.

SUN, B.; ZHANG, M.; HOU, Q.; LIU, R.; WU, T.; SI, C. Further characterization of cellulose nanocrystal (CNC) preparation from sulfuric acid hydrolysis of cotton fibers. **Cellulose**, França, v. 23, n. 1, p. 439–450, 2016.

TEHRANI, Z.; ROGSTAD, H. PUKSTAD, B. GETHIN, D. T.; CHINGA-CARRASCO, G. Translucent and ductile nanocellulose-PEG bionanocomposites: a novel substrate with potential to be functionalized by printing for wound dressing applications. **Industrial Crops & Products**, Inglaterra, v. 93, p. 193–202, 2016.

TEIXEIRA, E. D. M.; TEIXEIRA, E. M.; CORRÊA, A. C.; MANZOLI A.; LEITE, F. L.; OLIVEIRA, C. R.; MATTOSO, L. H. C. Cellulose nanofibers from white and naturally colored cotton fibers. **Cellulose**, França, p. 595–606, 2010.

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

TIAN, C.; YI, J.; WU, Y.; WU, Q.; QING, Y.; WANG, L. Preparation of highly charged cellulose nanofibrils using high-pressure homogenization coupled with strong acid hydrolysis pretreatments. **Carbohydrate Polymers**, Inglaterra, v. 136, p. 485–492, 2016.

VANESSA, L.; BELTRAMI, R.; SCIENZA, L. C.; ZATTERA, A. J. Efeito do tratamento alcalino de fibras de curauá sobre as propriedades de compósitos de matriz biodegradável. **Polímeros**, Brasil, v. 24, p. 388–394, 2014.

VASCONCELOS, N.F.; PINHEIRO, J.A.; BRÍGIDA, A.I.S.; SOUZA FILHO, M.S.M.; ROSA, M.F. Optimization of acid hydrolysis process to obtain banana pseudostem nanocellulose. **International Conference on Natural Fiber**. 2013.

WANG, J.; HU, Y. Novel particleboard composites made from coir fiber and waste banana stem fiber. **Waste and Biomass Valorization**, Inglaterra, v. 7, n. 6, p. 1–12, 2016.

WANG, L.; SHANKAR, S.; RHIM, J. Properties of alginate-based films reinforced with cellulose fibers and cellulose nanowhiskers isolated from mulberry pulp. **Food hydrocolloids**, Inglaterra, v. 63, p. 201–208, 2017.

XIAO, S.; GAO, R.; LU, Y.; LI, J.; SUN, Q. Fabrication and characterization of nanofibrillated cellulose and its aerogels from natural pine needles. **Carbohydrate Polymers**, Inglaterra, v. 119, p. 202–209, mar. 2015.

ZHANG C., SALICK M. R., CORDIE T., LLINGHAM T., YIDAN, TURNG L. S. Incorporation of poly(ethylene glycol) grafted cellulose nanocrystals in poly(lactic acid) electrospun nanocomposite fibers as potential scaffolds for bone tissue engineering. **Materials Science and Engineering: C**, Suíça, v. 49, p. 463–471, abr. 2015.

ZHANG, L.; ZHANG, L.; ZHOU, T.; WU, Y.; XU, F. The dual effects of lignin content on enzymatic hydrolysis using film composed of cellulose and lignin as a structure model. **Bioresource Technology**, Inglaterra, v. 200, p. 761–769, 2016.