unesp UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

LUANA VENÂNCIO COUTINHO

Obtenção e caracterização de nanocristais de celulose a partir da coroa do abacaxi

Guaratinguetá - SP
2018

Luana Venâncio Coutinho

Obtenção e caracterização de nanocristais de celulose a partir da coroa do abacaxi

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: Paulo Henrique Fernandes Pereira
Coorientadora: Maria Odila Hilário Cioffi

Guaratinguetá - SP
2018

Coutinho, Luana Venâncio
C871o Obtenção e caracterização de nanocristais de celulose a partir da coroa do abacaxi / Luana Venâncio Coutinho – Guaratinguetá, 2018.
75 f. : il.
Bibliografia: f. 66-75

Trabalho de Graduação em Engenharia de Materiais – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2018. Orientador: Prof. Dr. Paulo Henrique Fernandes Pereira

1. Nanocristais. 2. Celulose. 3. Hidrólise. 4. Abacaxi. I.Título.

CDU 620.1

Luciana Máximo
Bibliotecária CRB-8/3595

unesp UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

LUANA VENÂNCIO COUTINHO

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 RAMIREZ GIL
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:

Dr. PAULO HENRIQUE FERNANDES PEREIRA
Orientador/UNESP-FEG

Msc. DANIEL MAGALHÃES DE OLIVEIRA
UNESP-FEG

Prof. Drª. DANIELLA REGINA MULINARI
UERJ

Novembro de 2018

DADOS CURRICULARES

LUANA VENÂNCIO COUTINHO

NASCIMENTO	27.03.1996 – São José dos Campos / SP
FILIAÇÃO	Sergio Alves Coutinho Rita Aparecida Venâncio Coutinho
2014/2018	Graduação em Engenharia de Materiais Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"

dedico este trabalho, de modo especial, aos meus pais, Sergio e Rita, e avós, José Venâncio e Lázara, que sempre colocaram a educação em primeiro lugar, acreditaram no meu potencial e me apoiaram em todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus por sempre me iluminar e encher minha vida com graças, bênçãos e oportunidades;

ao meu orientador, Dr. Paulo Henrique Fernandes Pereira, à Profª. Drª. Maria Odila Hilário Cioffi, à Profª. Drª. Kelly Cristina Coelho de Carvalho Benini e todos os membros do Grupo de Fadiga e Materiais Aeronáuticos pelo apoio, suporte, atenção e transmissão de conhecimentos e ensinamentos valiosos;

aos meus pais Sergio Alves Coutinho e Rita Aparecida Venâncio Coutinho, que apesar das dificuldades enfrentadas, sempre incentivaram meus estudos.

à minha irmã Amanda Venâncio Coutinho que durante a minha formação sempre me apoiou com alegria e amor,

aos meus avôs maternos José Raimundo Venâncio e Lázara Rodrigues Venâncio que participaram ativamente do meu caminho até aqui sempre incentivando meus estudos e transmitindo muito amor,

aos meus avôs paternos José Alves Coutinho (*In memoriam*) e Zeli da Silva Coutinho (*In memoriam*) por me ensinarem a importância do amor familiar que foi essencial no caminho percorrido até aqui,

ao meu namorado Renan Zandonadi de Faria Cruz que sempre me incentivou e me apoiou nos momentos difíceis,

aos funcionários da FEG-UNESP pelo apoio.

“Na vida, não existe nada a temer, mas a entender.”
Marie Curie

RESUMO

Atualmente, o interesse pela utilização das fibras naturais tem aumentado devido à preocupação com o meio ambiente e consequente busca por materiais sustentáveis e renováveis. O Brasil é o segundo maior produtor mundial de abacaxi, produto que depois de ser usado na indústria, gera aproximadamente 45% do seu peso inicial em resíduos, incluindo a casca e a coroa, que são muitas vezes descartados de forma inadequada gerando danos ambientais. O objetivo desse trabalho foi utilizar a coroa do abacaxi (*Ananas comosus*) para a obtenção de nanocristais de celulose a partir da hidrólise ácida com ácido sulfúrico (H_2SO_4) e ácido clorídrico (HCl) em diferentes concentrações e tempo de reação, agregando valor e gerando uma aplicação aos resíduos, visando colaborar com a diminuição da poluição ambiental gerada a partir de seu descarte. A coroa do abacaxi foi seca em estufa a 60 ºC por 24 h, triturada e submetida às seguintes etapas de pré-tratamento químico para remoção de componentes amorfos: tratamento alcalino (solução de NaOH 4% (m/v), 1 h a 70 ºC), duas etapas de branqueamento (solução de 300 mL de NaOH 4% (m/v) e 30 mL de H_2O_2 30 % (v/v) por um total de 3 h) e tratamento alcalino com KOH (solução KOH 4 % (m/v) na proporção de 1:20 (g/mL) por 1 h à 80ºC) resultando na celulose branqueada (CB). A CB foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), termogravimetria (TGA), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e difração de raios X (DRX), e a mesma foi submetida a diferentes condições de hidrólise ácida variando o tempo de reação (30 min, 1 h, 2 h e 3 h), tipo de ácido (H_2SO_4 e HCl) e concentração do ácido (20%, 36%, 50% e 64%) para obtenção de nanocristais de celulose (NC). Os NCs obtidos foram caracterizadas por potencial zeta, TGA, FTIR, DRX e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Os pré-tratamentos químicos foram efetivos na remoção de componentes amorfos, como observado pelo aumento da alvura das fibras e pelo aumento do índice de cristalinidade, que foi de 84,34% para a CB. Entre as amostras obtidas por H_2SO_4 aquela na qual a concentração foi de 64% e o tempo de 2 h apresentou um dos melhores valores de tamanho de partícula (140 ± 23 nm) e potencial zeta (-47,96 mV) e dentre as amostras obtidas com HCl, aquela com concentração de 36,5% e tempo de 0,5 h apresentou melhor estabilidade térmica (202 ºC) e índice de cristalinidade (92,30%). Foi possível utilizar a coroa do abacaxi para obtenção de CB e NC, além de estudar a influência dos pré-tratamentos químicos e das condições de hidrólise ácida na obtenção de NC.

PALAVRAS-CHAVE: Nanocelulose. Hidrólise ácida. Fibras naturais. Abacaxi.

ABSTRACT

Currently, interest in the use of natural fibers has increased due to environmental concern and consequent search for sustainable and renewable materials. Brazil is the second largest pineapple's producer, and after it was used in the industry, it generates approximately 45% of its initial weight in wastes, mostly the peel and the crown, that are often inadequate dispose, causing environmental damage. The objective of this work was to use the crown of the pineapple (*Ananas comosus*) to obtain cellulose nanocristals from acid hydrolysis with sulfuric acid (H_2SO_4) and hydrochloric acid (HCl) and different reaction time and acid concentration, adding value with an application to the waste and collaborating to reduce the environmental pollution generated from its disposal. The pineapple crown was oven dried for 24 h at 60 ºC, grounded and subjected to the following chemical pretreatment steps to remove amorphous components: alkaline treatment (NaOH solution 4% (w/v), 1 h at 70 ° C), two bleaching steps (solution of 300 mL of 4% NaOH (w/v) and 30 mL of 30% (v/v) H_2O_2 for 3 h) and alkaline treatment with KOH (KOH solution 4% (w/v) in the ratio of 1: 20 (g/mL) for 1 h at 80 ° C) resulting in bleached cellulose (CB). The CB was characterized by scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetry (TGA), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray diffraction (DRX), and it was submitted to different acid hydrolysis conditions changing the reaction time (30 min, 1 h, 2 h e 3 h), acid's type (sulfuric and hydrochloridric) and acid concentration (20%, 36%, 50% e 64%), in order to obtain nanocellulose (NC). NCs were characterized by zeta potential, TGA, FTIR, XRD and transmission electron microscopy (TEM). Chemical pre-treatments were efficient in the removal of amorphous components, and increased the fiber whiteness and the crystallinity index, which was 84,34% for CB. Whitin the H_2SO_4 samples, that one in which the concentration was 64% and the time 2 h had one of the best values of particle size (140 ± 23 nm) and zeta potential (-47.96 mV) and between the samples obtained with HCl, the one in which the concentration was 36.5% and the time 0.5 h showed better thermal stability (202 ºC) and crystallinity index (92.30%). It was possible to use the pineapple crown to obtain CB e NC, and to study the influence of chemical pre-treatments and acid hydrolysis in the NC obtaining.

KEYWORDS: Nanocellulose. Natural Fibers. Acid Hydrolysis. Pineapple.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Esquema da estrutura da fibra lignocelulósica 19
Figura 2 - Esquema da molécula de celulose 20
Figura 3 - Estrutura química de alguns carboidratos que compõem a hemicelulose 21
Figura 4 - Principais álcoois para obtenção dos monômeros formadores da lignina: (a) *p*-cumarílico; (b) coniferílico; (c) sinapílico 22
Figura 5 - Plantação de abacaxi 23
Figura 6 - Produção brasileira de abacaxi por região em 2016 23
Figura 7 - Principais estados produtores de abacaxi no Brasil em 2016 24
Figura 8 - Desempenho da produção do abacaxi no Brasil de 1970 a 2015 24
Figura 9 - Esquema do processo de pré-tratamento 26
Figura 10 - Representação da estutura da fibra lignocelulósica (a) antes do tratamento alcalino; (b) após tratamento alcalino 27
Figura 11 - Ligações de hidrogênio intramoleculares (representadas em azul) e intermoleculares (representadas em vermelho) na estrutura da celulose 28
Figura 12 - Esquema representativo da estrutura da celulose 29
Figura 13 - Esquema do mecanismo para obtenção celulose nanofibrilada 30
Figura 14 - Esquema do mecanismo de hidrólise ácida 31
Figura 15 - Estrutura da celulose após hidrólise ácida com H2SO4 com destaque para os grupos éster-sulfato formados 32
Figura 16 - Fluxograma com o esquema da metodologia utilizada no trabalho 33
Figura 17 – Esquema das etapas de obtenção da fibra *in natura* da coroa do abacaxi 34
Figura 18 - Esquema representando o tratamento alcalino e a FTA 35
Figura 19 - Esquema representado as etapas de branqueamento para obtenção das fibras F1B e F2B 35
Figura 20 - Esquema do processo de obtenção das NC 37
Figura 21 - Imagens das fibras da coroa do abacaxi *in natura* e após pré-tratamentos químicos 41
Figura 22 – Imagens das suspensões de NC obtidas um mês após a diálise 42
Figura 23 - Microscopia eletrônica de varredura das fibras (a) FN 100x, (b) FN 1000x, (c) TA 100x, (d) TA 1000x, (e) F1B 100x, (f) F1B 1000x, (g) F2B 100x, (h) F2B 1000x, (i) CB 100x e (j) CB 1000x. 44

Figura 24 – Microscopia Eletrônica de Transmissão das suspensões de NC (a) NC-AS50/1, (b) NC-AS64/1, (c) NC-AS64/2, (d) NC-AC20/1, (e) NC-AC20/3 e (f) NC-AC36,5/0,5 48
Figura 25 - Curvas (a) TGA e (b) DTG das fibras *in natura* e tratadas 52
Figura 26 - Curvas de (a) TGA e (b) DTG dos NC 55
Figura 27 - Difratograma de raios X da fibra da coroa do abacaxi *in natura* e tratada 58
Figura 28 - Difratogramas de raios X para as NC 60
Figura 29 - Espectros no Infravermelho com Transformada de Fourier para a fibra da coroa do abacaxi *in natura* e tratada 63
Figura 30 - Espectros no Infravermelho com Transformada de Fourier para os NC 63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química de fibras naturais.....20
Tabela 2 - Condições de hidrólise ácida.....36
Tabela 3 - Valores de potencial zeta das suspensões de NC.....47
Tabela 4 - Dados de tamanho de partícula obtidos através das imagens de MET.....50
Tabela 5 – Intervalos de degradação, perda de massa, temperatura de início de degradação e porcentagem de resíduos das fibras da coroa do abacaxi.....53
Tabela 6 - Intervalos de degradação, perda de massa, temperatura de início de degradação e porcentagem de resíduos dos NC.....56
Tabela 7 - Tamanho do cristalito (L) e índice de cristalinidade (IC) da a fibra *in natura* e tratada.....59
Tabela 8 – Tamanho do cristalito (L) e Índice de Cristalinidade (IC) dos NC.....61

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CB	Celulose branqueada
DRX	Difração de raios X
DTG	Derivada termogravimétrica
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
F1B	Fibra da coroa do abacaxi após o 1º Branqueamento
F2B	Fibra da coroa do abacaxi após o 2º Branqueamento
FAO	Organização das Nações Unidas para a Agricultura e Alimentação
FN	Fibras da coroa do abacaxi *in natura*
FTA	Fibra da coroa do abacaxi após tratamento alcalino
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
Ic	Índice de Cristalinidade
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NC	Nanocristais de Celulose
TGA	Termogravimetria
Ti	Temperatura inicial de degradação

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 15

2 OBJETIVO 18

2.1 OBJETIVO GERAL 18

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 18

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 19

3.1 FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS 19

3.2 O ABACAXI 22

3.3 OBTENÇÃO DA CELULOSE 25

3.4 NANOCELULOSE 28

3.5 TIPOS DE NANOCELULOSE 30

4 MATERIAIS E MÉTODOS 33

4.1 OBTENÇÃO DA FIBRA *IN NATURA* DA COROA DO ABACAXI (FN) 34

4.2 PRÉ-TRATAMENTO QUÍMICO DAS FIBRAS DA COROA DO ABACAXI 34

4.2.1 Tratamento Alcalino 34

4.2.2 1º Branqueamento e 2º Branqueamento 35

4.2.3 Tratamento Alcalino com KOH 36

4.3 OBTENÇÃO DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE (NC) 36

4.4 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO 38

4.4.1 Análise Termogravimétrica (TGA) 38

4.4.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) 38

4.4.3 Potencial Zeta 38

4.4.4 Difração de Raios X (DRX) 38

4.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 39

4.4.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) 40

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES 41

5.1 PRÉ-TRATAMENTOS QUÍMICOS DAS FIBRAS DA COROA DO ABACAXI 41

5.2 HIDRÓLISE ÁCIDA PARA OBTENÇÃO DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE (NC) 42

5.3 CARARCTERIZAÇÃO DAS FIBRAS DA COROA DO ABACAXI E DOS NC..43

5.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das fibras *in natura* e tratadas..43

5.3.2 Potencial Zeta das suspensões de NC.....46

5.3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) das suspensões de NC.....48

5.3.4 Termogravimetria (TGA/DTG) das fibras e dos NC.....51

5.3.5 Difração de Raios X (DRX) das fibras e dos NC.....57

5.3.6 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) das fibras e dos NC.....62

6 CONCLUSÕES.....65

REFERÊNCIAS 66

1 INTRODUÇÃO

A preocupação com o meio ambiente e a sustentabilidade têm despertado a necessidade do uso de novos materiais a partir das fibras lignocelulósicas (KALLEL et al., 2016; ZHAO et al., 2015; DONG et al., 2016). A maioria das fibras vegetais ou lignocelulósicas são formadas por uma estrutura complexa de microfibrilas de celulose cristalina envoltas por uma região amorfa constituída basicamente por lignina, hemicelulose, pectinas, extrativos e ceras (JABBAR et al., 2017; GEHLEN et al., 2011; SIQUEIRA et al., 2010; MANDAL; CHAKRABARTY, 2011). A celulose possui boas propriedades como a biodegradabilidade, é renovável, não tóxica, abundante, possui baixa condutividade elétrica e boas propriedades térmicas, biológicas, químicas e mecânicas (JABBAR et al., 2017; KALLEL et al. 2016; DONG et al. 2016; THEIVASANTHI et al., 2018; DAI et al, 2018) e pode ser extraída de diferentes fontes de fibras naturais como a folha do abacaxi (BALAKRISHNAN et al., 2017), casca de romã (PEREIRA et al., 2017), algodão (CSISZÁR; NAGY, 2017), casca de alho (KALLEL et al., 2016), tronco de palmeira (LAMAMING et al., 2017), casca de banana (TIBOLLA et al., 2017), bagaço de cana-de-açucar (LAM et al., 2017), palha de trigo (SINGH et al., 2016), entre outros.

A remoção da região amorfa pode ser realizada por uma série de tratamentos químicos, tais como a polpação, a partir do tratamento alcalino, que remove parcialmente componentes amorfos como hemicelulose, lignina, graxas e ceras e o branqueamento, que remove ou reduz a quantidade de lignina residual, obtendo uma celulose formada por regiões cristalinas e amorfas (MOREIRA et al., 2010; ROSA et al., 2012; BALEA et al., 2017).

A extração da região amorfa de celulose geralmente resulta em nanocelulose, que possui ao menos uma dimensão menor do que 100 nm (PHANTHONG et al., 2016; ZHAO et al., 2015).

A nanocelulose tem atraído interesse em diversas aplicações como na biomedicina (LIU et al., 2017; SUN et al., 2017; MENAS et al., 2017; BASU et al., 2017), embalagens de alimentos (HENRIETTE et al., 2017; BIDEAU et al., 2017), desempenho eletrocrômico (ZHANG et al., 2017), hidrogéis (BASU et al., 2017; PALOMERO et al., 2017) e principalmente como reforço em compóstios poliméricos (NIAZI et al., 2017; ZHANG et al., 2017; SUN et al., 2017; NURSYAFIQAH et al., 2017; KUO et al., 2017; SMYTH et al., 2018; BIDEAU et al., 2017) por melhorar a resistência mecânica e rigidez nos compósitos resultantes (ABDUL KHALIL et al., 2014; JABBAR et al., 2017).

A nanocelulose pode ser obtida de diversas formas como hidrólise ácida (DAI et al., 2018; NADUPARAMBATH et al., 2018; MOBERG, 2017; TANG, 2015), hidrólise enzimática (MARTELLI-TOSI et al., 2018; CHEN et al., 2018; BANERJEE, 2017) e tratamentos mecânicos (YOUSEFI; AZARI; KHAZAEIAN, 2018; PHANTHONG et al., 2016).

A hidrólise ácida consiste na destruição e remoção da parte amorfa existente na celulose, restando apenas os segmentos cristalinos (MOBERG et al., 2017). Isso acontece porque, quando as fibras entram em contato com soluções de ácidos fortes, as regiões amorfas são facilmente atingidas, já que a cinética da hidrólise nessa região é mais rápida do que na região cristalina, tornando a região amorfa mais permeável e promovendo a hidrólise das cadeias nessa região (ROSA et al., 2012; KALLEL et al., 2016). Durante o processo é necessário o controle adequado de alguns parâmetros, tais como temperatura, tempo de reação e natureza do ácido, já que a variação desses parâmetros influencia no comprimento da fibra, superfície e no rendimento de obtenção da nanocelulose (HABIBI et al., 2010). Para se obter nanocelulose podem ser usados diferentes tipos de ácidos inorgânicos para o processo de hidrólise, entre eles os mais usados são o ácido sulfúrico (H_2SO_4) e o ácido clorídrico (HCl) (LIU et al., 2018; DAI et al., 2018; NADUPARAMBATH et al., 2018; DONG, 2016; BOUJEMAOUI, 2015; DU, 2016). Também podem ser utilizados outros ácidos como o ácido fórmico (CH_2O_2) (DU, 2016) e o ácido fosfórico (H_3PO_4) (LESZCZYŃSKA et al., 2018; TANG, 2015).

O ácido sulfúrico é o mais utilizado porque produz cargas negativas nas partículas em solução, resultando em uma suspensão mais estável, embora exista um comprometimento na estabilidade térmica. Já o uso do ácido clorídrico produz uma suspensão mais estável termicamente, mas com uma tendência à formação de aglomerados (PHANTHONG, 2016; HABIBI, 2010).

Na literatura é possível encontrar trabalhos a respeito da obtenção de nanocristais de celulose de diversas fontes utilizando hidrólise ácida com ácido clorídrico, como por exemplo a partir do curauá (CORRÊA, 2010), a patir do *Eucalyptus ssp* (FAVERO, 2014), a partir do algodão (TEIXEIRA et al., 2010), a partir da casca de pomelo/toranja (LIU et al., 2018) e a partir do tronco da palmeira (LAMAMING et al., 2017).

A maior parte dos trabalhos científicos encontrados na literatura utilizam o ácido sulfúrico para obtenção de nanocelulose, como por exemplo a partir da semente do sagu (NADUPARAMBATH et al., 2018), da casca do abacaxi (DAI et al., 2018), da pinha e espiga de milho (DITZEL et al., 2017) e do bagaço de cana-de-açucar (LEÃO et al., 2017).

O Brasil é o segundo maior produtor de abacaxi com produção de 796.370 mil frutos em 2016 (IBGE, 2016). Na indústria, utiliza-se o fruto para a fabricação de polpa, xarope, geleia e

sucos engarrafados (GRANADA, 2004), mas cerca de 45% do seu peso inicial, incluindo a coroa, é descartado na forma de resíduo (LIU, et al., 2017; MARCHETTO, 2008).

Neste trabalho foi utilizada a coroa do abacaxi para a obtenção de nanocristais de celulose a partir da hidrólise ácida com H_2SO_4 e HCl em diferentes concentrações e tempos de reação, a fim de diminuir o desperdício dos resíduos e a poluição ambiental gerada a partir de seu descarte, além de agregar valor a matéria-prima com a possibilidade de aplicá-la tecnologicamente.

2 OBJETIVO

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho foi obter nanocristais de celulose a partir da celulose branqueada extraída da coroa do abacaxi através de diferentes tratamentos químicos, utilizando hidrólise ácida com ácido sulfúrico (H_2SO_4) e ácido clorídrico (HCl) em diferentes concentrações e tempos de reação.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para atingir o objetivo geral, têm-se os seguintes objetivos específicos:

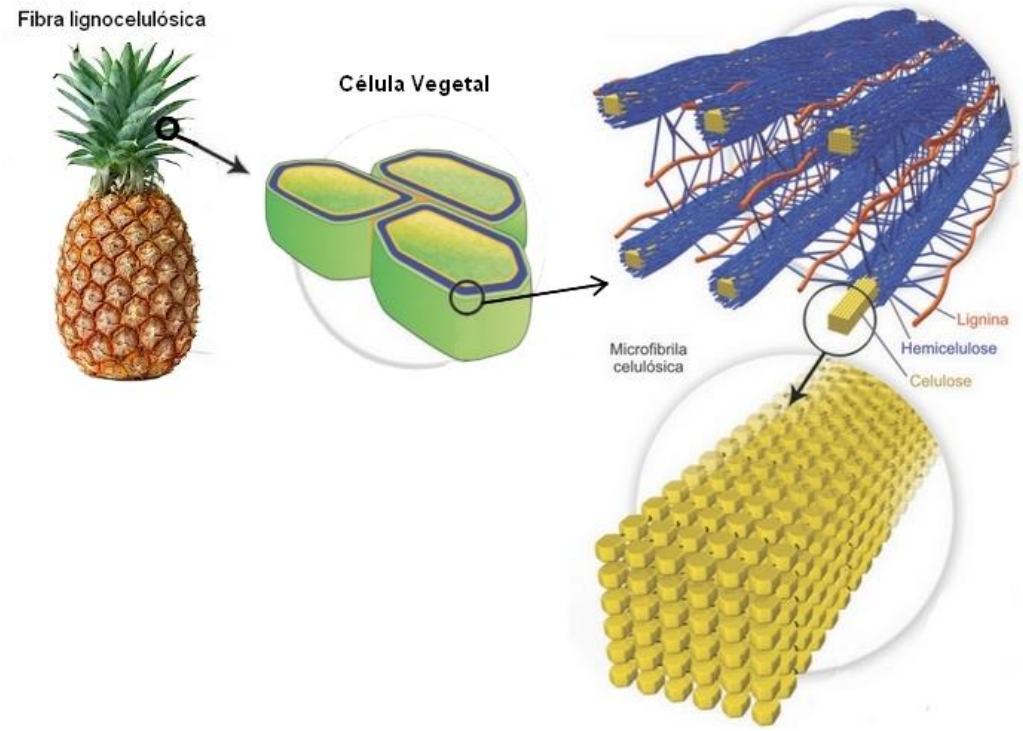
- Obter a celulose branqueada a partir da coroa do abacaxi;
- Preparar nanocelulose (NC) por hidrólise ácida utilizando H_2SO_4 com diferentes concentrações e tempos de reação nas seguintes condições: 50% (m/m) e 1 h; 64% (m/m) e 1 h; 64% (m/m) e 2 h;
- Preparar nanocelulose (NC) por hidrólise ácida utilizando HCl com diferentes concentrações e tempo de reação nas seguintes condições: 20% (m/m) e 1 h; 20% (m/m) e 3 h; 36,5% (m/m) e 0,5 h;
- Caracterizar as propriedades morfológicas, químicas, físicas e térmicas das fibras e nanocristais de celulose através das técninas de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), termogravimetria (TGA), difração de raios X (DRX), potencial zeta, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS

As fibras que podem ser extraídas de plantas, animais ou minerais são denominadas fibras naturais (SANJAY et al., 2018; SIQUEIRA; BRAS; DUFRESNE, 2010). As fibras de origem vegetal, também chamadas fibras lignocelulósicas, são formadas basicamente por microfibrilas de celulose envoltas por uma região amorfa contendo basicamente lignina e hemicelulose em uma estrutura complexa como pode ser observado no esquema da Figura 1. Além desses componentes amorfos existem outros em menor quantidade como extrativos, cinzas e ceras (RAMESH; PALANIKUMAR; REDDY, 2017; VÄISÄNEN et al., 2016; MENEZES et al., 2017; ZHAO et al., 2015; DITZEL et al., 2017).

Figura 1 - Esquema da estrutura da fibra lignocelulósica



Fonte: Adaptado de Santos et. al. (2012)

A composição química das fibras pode variar de acordo com alguns fatores como a fonte da fibra, a espécie e a idade (VÄISÄNEN et al., 2016; SILVA et al., 2009).

Na Tabela 1 são apresentadas as composições químicas de algumas fibras naturais.

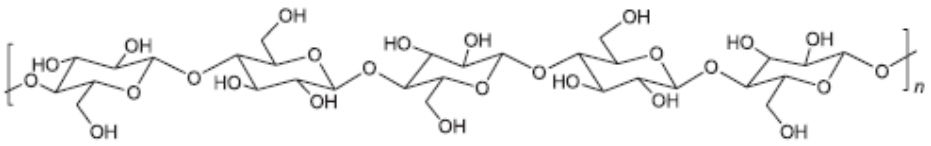
Tabela 1 - Composição química de fibras naturais

Fibra	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)	Referência
Algodão	80,0-90,0	5,0-20,0	0,0	KUMARI, SINGH, 2018.
Grão de café	33,1	30,3	24,5	HASSAN; WILLIAMS; JAISWAL, 2018.
Abacaxi	80,5	17,5	8,3	RAMESH; PALANIKUMAR; REDDY, 2017
Trigo	33,0-38,0	26,0-32,0	17,0-19,0	RAMESH; PALANIKUMAR; REDDY, 2017
Bagaço de cana	51,8	27,6	10,7	YE et al., 2018
Sisal	74,0	13,0	7,6	SANTANA, 2016

A celulose é o polímero de origem vegetal mais abundante na biosfera e forma a parede celular das plantas, sendo o principal componente estrutural das fibras, responsável por sua resistência mecânica e rigidez (MANDAL; CHAKRABARTY, 2017; ZHAO et al., 2015; NADUPARAMBATH et al., 2018). É biodegradável, renovável, não tóxica, abundante, possui baixa condutividade elétrica e boas propriedades térmicas, biológicas, químicas e mecânicas em relação à outras fibras sintéticas como fibra de carbono e de vidro (JABBAR et al., 2017; KALLEL et al. 2016; DONG et al. 2016; THEIVASANTHI et al., 2018; DAI et al, 2018).

A molécula de celulose, que está representada na Figura 2, é formada por unidades repetitivas chamadas celobiose que se juntam por meio de ligações β-1,4-glicosídicas (NADUPARAMBATH et al., 2018; THEIVASANTHI et al., 2018; DAI et al., 2018; KALLEL et al., 2016; KUMARI; SINGH, 2018). A celobiose contém grupos hidroxila que interagem por ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, sendo que essas ligações são responsáveis pela formação de microfibrilas altamente cristalinas que conferem à celulose propriedades como alta resistência, rigidez e insolubilidade na maioria dos solventes orgânicos (NADUPARAMBATH et al., 2018; DAI et al., 2018; PARK et al., 2010; KUMARI, SINGH, 2018).

Figura 2 - Esquema da molécula de celulose

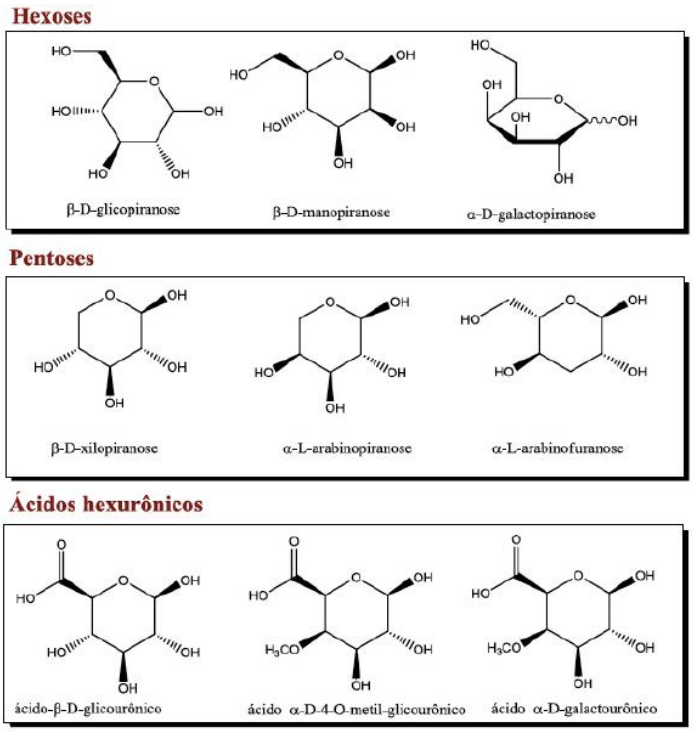


Fonte: Santos et. al. (2012)

A hemicelulose é o segundo polissacarídeo mais abundante na parede celular das plantas. Consiste em uma cadeia polimérica curta composta por vários carboidratos com cinco ou seis átomos de carbono que estão divididos em hexoses, pentoses ou ácidos hexurônicos, conforme pode ser observado na Figura 3. Entre esses carboidratos destaca-se a xilose, arabinose, manose, galactose, entre outros (YOUSEFI; AZARI; KHAZAEIAN, 2018; LUO et al., 2018; FARHAT et al., 2017).

Sua cadeia ramificada e sua estrutura amorfa fazem com que seja mais instável do que a celulose e degrade mais facilmente quando submetida à tratamentos térmicos (LUO et al., 2018). A hemicelulose favorece a elasticidade e evita que as microfibrilas de celulose se toquem (BENINI, 2015).

Figura 3 - Estrutura química de alguns carboidratos que compõem a hemicelulose



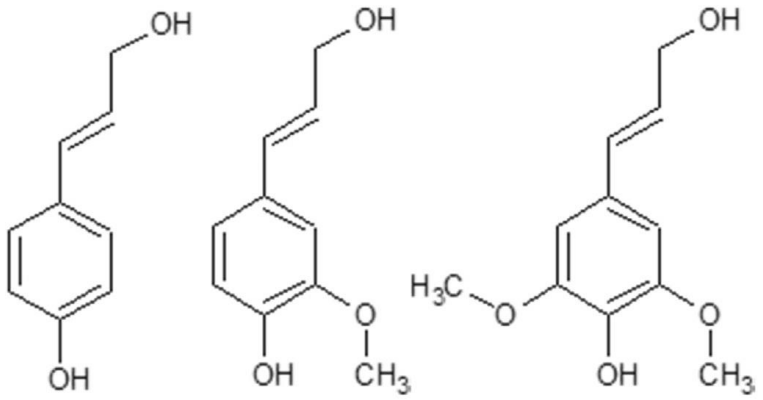
Fonte: Santos (2017)

A lignina é uma macromolécula complexa com alto grau de ramificação, formada de maneira aleatória em uma rede tridimensional e tem a função de fornecer rigidez, proteção e atuar como ligante mantendo a celulose e a hemicelulose coesas (SANTOS, 2017; SATHAWONG, SRIDACH, TECHATO, 2018; YOUSEFI, AZARI, KHAZAEIAN, 2018).

É considerada amorfa, com alta massa molar e comportamento hidrofóbico, o que auxilia na redução da permeabilidade da parede celular, sua complexidade química somada a estrutura amorfa, dificultam sua remoção (SANTOS, 2017; BENINI, 2015).

A estrutura da lignina é formada por unidades fenilpropanóides cujos monômeros geralmente são derivados de três álcoois: coniferílico, sinapílico e *p*-cumarílico, conforme representado na Figura 4 (KUMARI, SINGH, 2018; SANTOS, 2017; BENINI, 2015; SANTANA, 2016). Alterando-se a proporção de cada um desses monômeros obtêm-se diferentes tipos de lignina (BENINI, 2015).

Figura 4 - Principais álcoois para obtenção dos monômeros formadores da lignina: (a) *p*-cumarílico; (b) coniferílico; (c) sinapílico



(a) (b) (c)

Fonte: Kumari; Singh (2018)

Entender a composição química das fibras lignocelulósicas é importante no processo de obtenção de nanocelulose, já que é necessário remover os componentes amorfos como lignina e hemicelulose para isolar a celulose. Sendo assim, compreender a estrutura e a função de cada componente pode auxiliar na escolha do processo.

3.2 O ABACAXI

O abacaxi da espécie *Ananas comosus*, gênero *Ananas* pertence à família *Bromeliaceae* e sua plantação está representada na Figura 5. É uma pequena planta herbácea presente em climas tropicais que representa cerca de 20% da produção mundial de frutas tropicais (HAZARIKA et al., 2017; LIU et al., 2017; GURGEL, 2017).

Figura 5 - Plantação de abacaxi

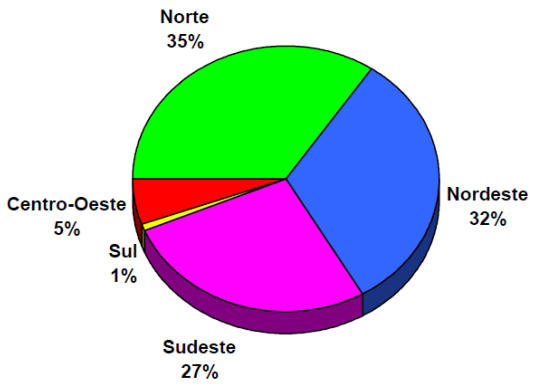
Fonte: Adaptado de Dos Santos et. al. (2013)

Segundo dados da FAO (Organização das Nações Unidas para a Agricultura e Alimentação) o Brasil é o segundo maior produtor mundial de abacaxi, representando 10,0% da produção total mundial com uma produção média de 2.500.000,0 toneladas por ano, perdendo apenas para o continente asiático que representa 43,9% da produção mundial (FAO, 2014; GURGEL, 2017).

Em 2016 o Brasil produziu 1.796.370 mil frutos, com uma área colhida de 68.699 ha segundo dados da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA).

A principal região produtora de abacaxi é a Norte (35%) seguida da Nordeste (32%) e a Sudeste aparece em terceiro lugar (27%). As regiões Centro-Oeste e Sul assumem os últimos lugares com produção de 5% e 1% respectivamente, conforme mostrado na Figura 6 (IBGE, 2016).

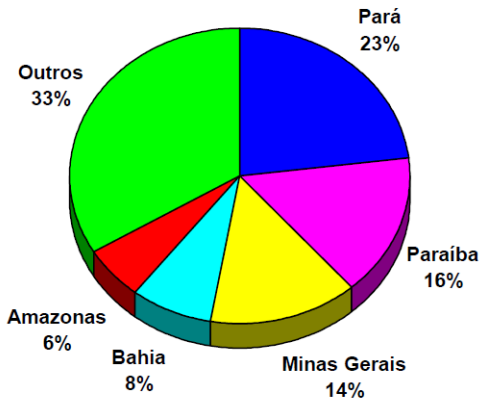
Figura 6 - Produção brasileira de abacaxi por região em 2016



Fonte: IBGE - Produção Agrícola Municipal (2016)

Conforme observado na Figura 7, em relação aos estados, o Pará é o maior produtor com 412.102 mil frutos produzidos em 2016. Em segundo lugar está a Paraíba e em terceiro Minas Gerais com produção anual de 283.362 mil frutos e 251.429 mil frutos, respectivamente (IBGE, 2016).

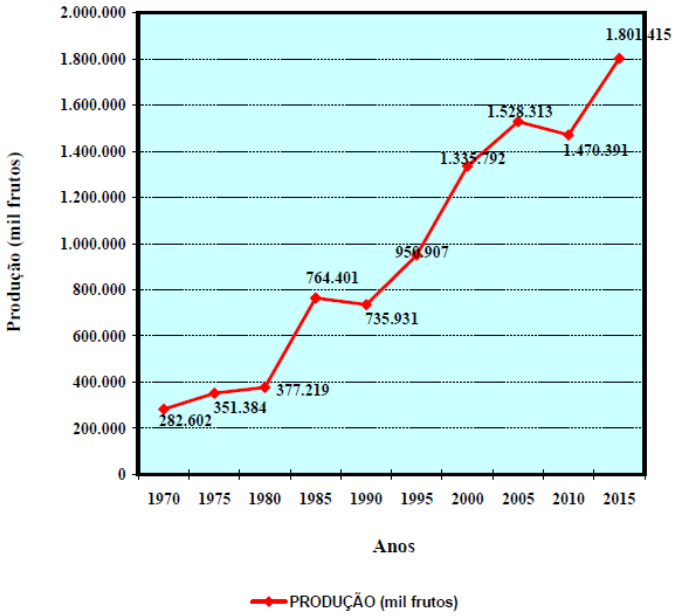
Figura 7 - Principais estados produtores de abacaxi no Brasil em 2016



Fonte: IBGE - Produção Agrícola Municipal (2016)

A produção de abacaxi no Brasil tem apresentado um aumento crescente desde 1970 como pode ser observado na Figura 8 e teve grande aumento ultimamente passando de 1.470.391 mil frutos em 2010 para 1.801.415 mil frutos em 2015 (IBGE, 2016).

Figura 8 - Desempenho da produção do abacaxi no Brasil de 1970 a 2015



Fonte: IBGE - Produção Agrícola Municipal (2016)

Na indústria utiliza-se o fruto para a fabricação de polpas, xaropes, geleias e sucos engarrafados (GRANADA, 2004), mas cerca de 45% do seu peso total é descartado na forma de resíduo (MARCHETTO, 2008). A coroa normalmente representa de 20% a 80% do volume da fruta (LIU et al.,2017) sendo um dos constituintes que é descartado de maneira inadequada, causando danos ambientais.

Na literatura é possível encontrar alguns trabalhos científicos utilizado o abacaxi, como por exemplo a utilização da folha do abacaxi para obtenção de celulose (BALAKRISHNAN, 2017), utilização de resíduos de abacaxi para produção de bioetanol (GIL; MAUPOEY, 2018), reforço em polímeros através da folha do abacaxi (SANTOSHA; GOWDA; MANIKANTH, 2018), extração de amido de resíduos do caule do abacaxi (NAKTHONGA; WONGSAGONSUP; AMORNSAKCHAICD, 2017) entre outros.

Como a coroa do abacaxi representa a maior parte do fruto, o estudo da obtenção de nanocristais de celulose a partir da coroa do abacaxi é importante para aproveitar os resíduos descartados na indústria, diminuindo danos ambientais e agregando valor à matéria-prima.

3.3 OBTENÇÃO DA CELULOSE

Os componentes presentes nas fibras lignocelulúlósicas podem ser isolados e fracionados através de pré-tratamentos (MENEZES et al., 2017).

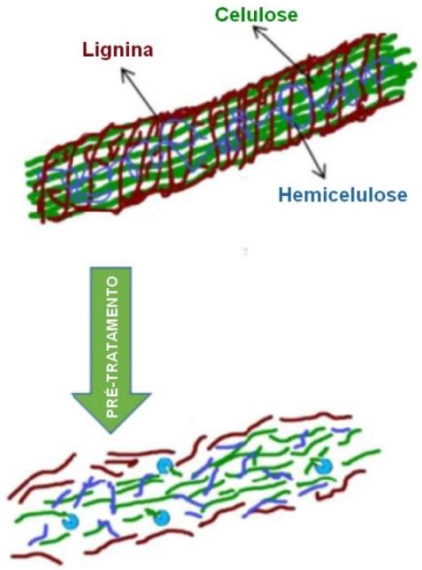
A celulose pode ser extraída de diferentes fontes de fibras vegetais como do caule de quinoa (GIL-RAMIREZ et al., 2018); da palha de arroz (KRISHANIA; KUMAR; SANGWAN, 2018), do capim Napier africano (REDDY et al., 2018), do bagaço de cana-de-açúcar (FENG et al., 2018), a partir de resíduos de juta (AHUJA; KAUSHIK; SINGH, 2018), do pseudocaule da banana (MENG, et al., 2018), entre outros.

Antes do pré-tratamento, a celulose se encontra envolta por lignina e hemicelulose tornando seu acesso difícil e dificultando processos posteriores como a hidrólise ácida para obtenção de nanocelulose. Após o pré-tratamento, a celulose se encontra mais acessível devido a destruição da estrutura complexa das fibras lignocelulósicas, sua desfribilação e remoção de componentes amorfos (TIAN; ZHAO; CHEN, 2018; SHIMIZU et al., 2018). O esquema mostrando a maior acessibilidade da celulose após pré-tratamento está representado na Figura 9.

Os principais métodos de pré-tratamento de fibras lignocelulósicas podem ser classificados em: físicos, químicos, físico-químicos, biológicos/enzimáticos e combinados (KUMARI; SINGH, 2018; HASSAN; WILLIAMS; JAISWAL, 2018; YUAN et al., 2018). A

partir de cada tratamento diferentes produtos podem ser obtidos (HASSAN; WILLIAMS; JAISWAL, 2018).

Figura 9 - Esquema do processo de pré-tratamento



Fonte: Adaptado de Tian; Zhao; Chen (2018)

Os principais pré-tratamentos físicos são moagem, congelamento e radiação (KUMARI; SINGH, 2018). A vantagem desses métodos é a redução de partículas e aumento da área superficial das fibras, porém geralmente não são efetivos sozinhos sendo necessária a combinação com outros métodos (KUMARI; SINGH, 2018). Segundo Tian et al., (2018) pode acontecer uma redução no tamanho das partículas, grau de polimerização e cristalinidade quando utilizados pré-tratamentos físicos.

Os pré-tratamentos biológicos são utilizados para remover lignina da fibra, sendo os métodos mais utilizados o enzimático, fúngico e microbiano (KUMARI; SINGH, 2018). A principal vantagem desse método é o baixo consumo de energia e de reagentes químicos e a principal desvantagem é o elevado tempo de reação e alto custo (TIAN; ZHAO; CHIEN, 2018; LIN et al., 2018).

Um dos métodos mais utilizados como pré-tratamento é o químico devido à eficiência na destruição das cadeias poliméricas e remoção de componentes amorfos (TIAN; ZHAO; CHIEN, 2018). Dentre eles, os principais métodos são o tratamento alcalino, tratamento ácido, tratamento com solventes orgânicos e tratamento com líquido iônico (KUMARI; SINGH, 2018; TIAN; ZHAO; CHIEN, 2018).

O tratamento alcalino, também conhecido como mercerização, é um dos tratamentos químicos mais difundidos por remover grande quantidade de componentes amorfos como

lignina, hemicelulose, extrativos e ceras (HASSAN; WILLIAMS; JAISWAL, 2018; SHIMIZU et al., 2018).

Nesse tratamento o reagente mais comum é o hidróxido de sódio (NaOH) por seu menor custo e maior eficiência na solubilização dos componentes amorfos (KUMARI; SINGH, 2018; TIAN; ZHAO; CHIEN, 2018). O funcionamento do tratamento se baseia na reação dos grupos hidroxila presentes nas fibras com o NaOH, conforme Equação (1) fazendo com que a fibra inche e os componentes amorfos solúveis na solução alcalina sejam removidos. Esse processo também causa a desfribilação dos componentes deixando a celulose mais solta, como pode ser observado na Figura 10, além do aumento da rugosidade (BENINI, 2015; FRAGA; TAVARES, 2017; TIAN; ZHAO; CHIEN, 2018; KABIR; LAU, CARDONA, 2012).

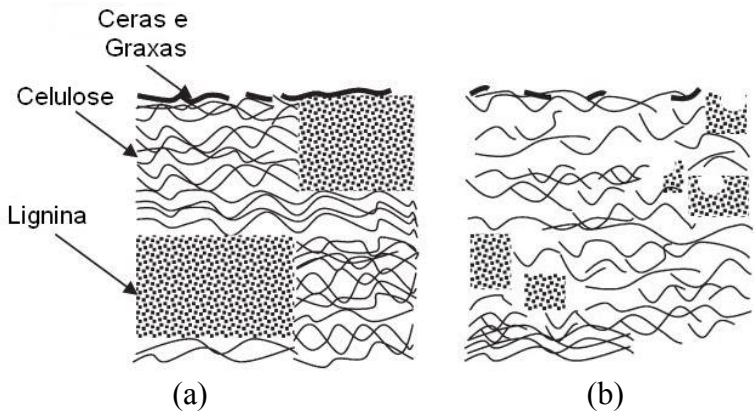
$$\text{Fibra-OH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{Fibra-O-Na+} + H_2O + \text{impurezas} \quad (1)$$

Fonte: Benini (2015)

Após o tratamento alcalino geralmente é necessário que a fibra seja submetida ao tratamento de branqueamento para remover a lignina e outros componentes amorfos remanescentes que possuem grupos cromóforos deixando as fibras com coloração amarelada (BENINI, 2015; BALEA et al., 2017).

No branqueamento algum agente oxidante como peróxido de hidrogênio (H_2O_2) ou clorito de sódio ($NaClO_2$) é utilizado para causar a despolimerização e dissolução da lignina e da hemicelulose remanescentes (BALEA et al., 2017; KABIR; LAU, CARDONA, 2012). O esquema da estrutura da fibra antes e depois do tratamento alcalino pode ser observado na Figura 10.

Figura 10 - Representação da estutura da fibra lignocelulósica (a) antes do tratamento alcalino; (b) após tratamento alcalino



Fonte: Adaptado de Kabir; Lau; Cardona (2012)

O agente oxidante se torna mais eficiente em meio alcalino, com a utilização de NaOH, por exemplo, já que desta forma o aniôn hidroperóxido (HOO-) ataca grupos etilênicos e carbonílicos e elimina os grupos cromóforos da lignina e também gera radicais como a hidroxila (OH-) que é responsável pela solubilização da hemicelulose (DITZEL et al., 2017).

Atualmente, por conta da preocupação com o meio ambiente, os componentes a base de cloro vêm sendo substituído por peróxido de hidrogênio no processo de branqueamento, por conta de sua biodegradabilidade (HALIM, 2012; BENINI, 2015).

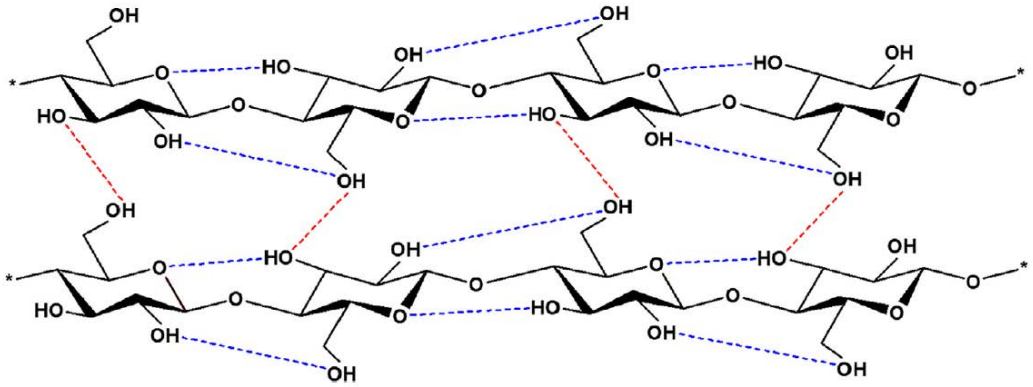
Após o branqueamento, as fibras podem ser tratadas com uma solução de KOH para remoção da hemicelulose residual e para produzir fibras de celulose mais puras (JEBALI et al., 2018). Segundo Jebali et al., (2018) foi observado um aumento do grau de cristalinidade de fibras de celulose branqueadas da gramínea *Ammophila arenaria* após o tratamento com KOH por conta da remoção de hemicelulose amorfa.

3.4 NANOCELULOSE

Após a etapa de pré-tratamento químico que remove compostos amorfos como lignina e hemicelulose é possível isolar as fibras de celulose.

As fibras de celulose são formadas por um conjunto de microfibrilas no qual as moléculas de celulose são estabilizadas lateralmente por ligações de hidrogênio inter e intramoleculares NADUPARAMBATH et al., 2018; DAI et al., 2018; PARK et al., 2010; KUMARI, SINGH, 2018; PHANTHONG et al., 2018; BENINI, 2015). A estrutura molecular das microfibrilas de celulose pode ser observada na Figura 11.

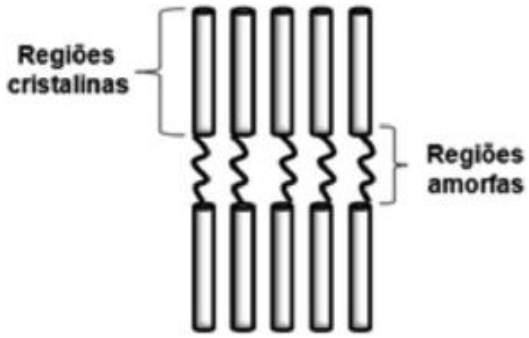
Figura 11 - Ligações de hidrogênio intramoleculares (representadas em azul) e intermoleculares (representadas em vermelho) na estrutura da celulose



Fonte: Phanthong et al. (2018)

As microfibrilas de celulose são compostas por regiões muito organizadas ou cristalinas e regiões desorganizadas ou amorfas (PHANTHONG et al., 2018; NADUPARAMBATH et al. 2018; NECHYPORCHUK; BELGACEM; BRAS, 2016; PARK et al., 2010). O esquema representando a estrutura da celulose é apresentado na Figura 12.

Figura 12 - Esquema representativo da estrutura da celulose



Fonte: Pereira et al. (2014)

Na porção cristalina a estrutura ordenada é responsável pela alta rigidez e resistência mecânica e a porção amorfa contribui para a flexibilidade do material (PHANTHONG et al., 2018).

Quando parte da região amorfa da celulose é removida, é possível obter a nanocelulose com alto grau de cristalinidade (PHANTHONG et al., 2016).

A nanocelulose possui muitas vantagens quando comparadas a outras fibras sintéticas como biodegradabilidade, baixa densidade, boas propriedades mecânicas principalmente o módulo elástico e boas propriedades ópticas (PHANTHONG et al., 2016; BOUJEMAOUI et al., 2015; ZHAO et al., 2015; PEREIRA et al., 2014; PHANTHONG et al. 2017; THEIVASANTHI et al., 2018).

As principais aplicações da nanocelulose são na biomedicina (LIU et al., 2017; SUN et al. 2017; MENOS et al., 2017; BASU et al., 2017), em embalagens de alimentos (HENRIETTE et al., 2017; BIDEAU et al., 2017) e principalmente como reforço em materiais poliméricos (NIAZI et al., 2017; ZHANG et al., 2017; SUN et al., 2017; NURSYAFIQAH et al., 2017; KUO et al., 2017; SMYTH et al., 2018; BIDEAU et al., 2017).

Na literatura existem diversos trabalhos que fizeram uso das fibras naturais para preparar nanocelulose, tais como a folha do abacaxi (CHERIAN et al., 2011), polpa de limão (DUBEY et al., 2018), sisal (SONG et al., 2018), casca de milho (YANG et al., 2017), polpa do eucalipto (WANG et al., 2017), pseudocaule da banana (FARADILLA et al., 2017), casca de banana

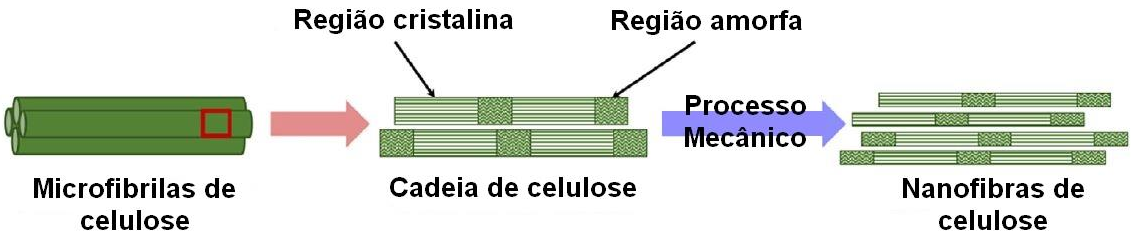
(HARINI; RAMYA; SUKUMAR, 2018), juta (JABBAR et al., 2017), poda da oliveira (FILLAT et al., 2017), semente de ameixa (FRONE et al., 2017), casca da mandioca (LEITE et al., 2017), semente de palmeira-sagu (NADUPARAMBATH et al., 2018) e casca do abacaxi (ANWAR et al., 2015).

3.5 TIPOS DE NANOCELULOSE

A nanocelulose pode ser dividida em três tipos: celulose nanofibrilada, nanocelulose bacteriana e celulose nanocristalina (PHANTHONG et al., 2018; CRUZ, 2017). Esses tipos de nanocelulose são similares na composição, mas se diferem em alguns aspectos como na morfologia, tamanho de partícula e índice de cristalinidade (PHANTHONG et al., 2018).

Celulose nanofibrilada ou nanofibras de celulose é longa e flexível com diâmetro variando entre 1-100 nm e comprimento variando entre 500-2000 nm e contém regiões amorfas e cristalinas, podendo ser obtida através de processos mecânicos conforme mostrado na Figura 13 (PHANTHONG et al., 2018; NECHYPORCHUK; BELGACEM; BRAS, 2016; KHALIL; YUSRA, 2012).

Figura 13 - Esquema do mecanismo para obtenção celulose nanofibrilada



Fonte: Adaptado de Phanthong et al. (2018)

A nanocelulose bacteriana é aquela produzida por alguns tipos de bactérias quando estão em cultura aquosa contendo fontes de açúcar e se encontra na forma pura já que não possui outros componentes amorfos como aquelas extraídas de fibras lignocelulósicas. Se encontra na forma de fitas torcidas com diâmetro variando entre 20-100 nm e comprimento da escala micrométrica (PHANTHONG et al., 2018; NECHYPORCHUK; BELGACEM; BRAS, 2016).

Celulose nanocristalina também é conhecida como nanocristais de celulose ou nano*whiskers* de celulose e tem a forma de uma haste ou agulha com pelo menos uma dimensão igual ou menor a 100 nm, alta razão de aspecto (comprimento/diâmetro) e com alta cristalinidade (de 54-88%) (PHANTHONG et al., 2018; KALLEL et al., 2016; DONG et al.,

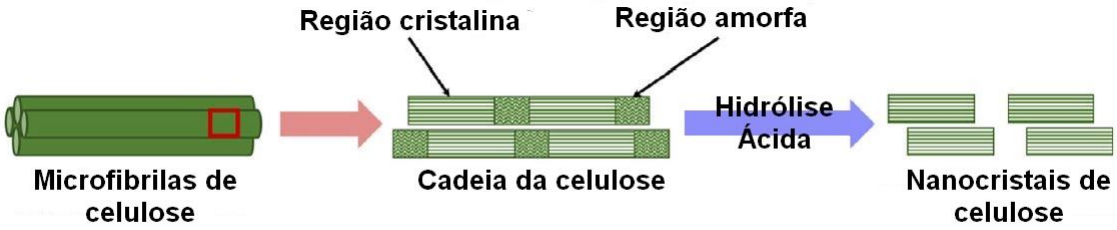
2016). Essas partículas podem ser obtidas por hidrólise ácida ou hidrólise enzimática (BENINI, 2015; CRUZ, 2017).

A hidrólise enzimática é realizada por meio de enzimas (celulases) que hidrolisam as ligações glicosídicas da celulose quebrando-as em estruturas menores e, assim, isolam a parte cristalina (CRUZ, 2017). Algumas desvantagens desse processo são o alto custo e elevado tempo de reação (CRUZ, 2017).

O método mais utilizado para obtenção de nanocristais de celulose é a hidrólise ácida, que funciona destruindo e removendo a parte amorfa da celulose enquanto a parte cristalina não é alterada (PHANTHONG et al., 2018; KALLEL et al., 2016; DONG et al., 2016; BOUJEMAOUI et al., 2015).

O mecanismo da hidrólise ácida ocorre quando as fibras entram em contato com soluções ácidas e as regiões amorfas, que são mais permeáveis e acessíveis, são facilmente atingidas, já que a cinética da hidrólise nessa região é mais rápida do que na cristalina, promovendo a hidrólise das cadeias apenas na região amorfa (MOBERG et al., 2017; NECHYPORCHUK; BELGACEM; BRAS, 2016; PEREIRA et al., 2014, CRUZ, 2017). O mecanismo pode ser observado no esquema da Figura 14.

Figura 14 - Esquema do mecanismo de hidrólise ácida



Fonte: Adaptado de Phanthong et al. (2018)

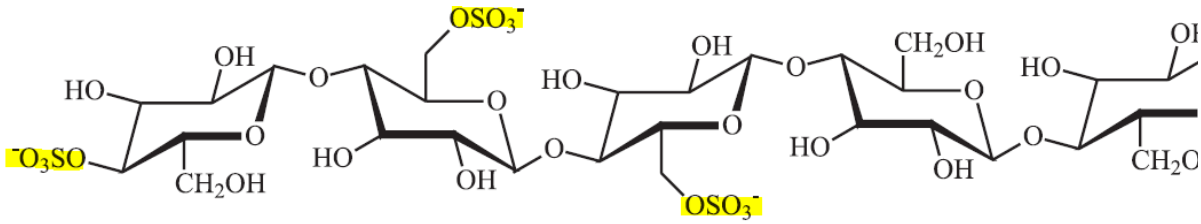
Durante a hidrólise, alguns parâmetros como tempo, temperatura, concentração e tipo de ácido influenciam diretamente nas propriedades, morfologia e dimensões das partículas finais (CRUZ, 2017; HABIBI et al., 2010; PEREIRA et al., 2014; DONG et al., 2016; NADUPARAMBATH et al., 2018).

O ácido sulfúrico (H_2SO_4) e o ácido clorídrico (HCl) (DONG, 2016; BOUJEMAOUI, 2015; DU, 2016; CRUZ, 2017; PEREIRA et al., 2014) são os mais usados na hidrólise para a obtenção de nanocristais de celulose, porém já existem estudos com outros tipos de ácidos como o ácido fórmico (CH_2O_2) (DU, 2016) e o ácido fosfórico (H_3PO_4) (TANG, 2015).

A utilização de ácido clorídrico faz com que o material seja mais estável termicamente, ou seja, o material sofrerá decomposição térmica em temperaturas mais elevadas. Porém as partículas em suspensão tendem a se agregar por conta da alta possibilidade de ligações de hidrogênio e pelo fato de que os íons cloreto podem ser removidos facilmente da suspensão na fase de centrifugação e lavagem em água fazendo com que não haja forças eletrostáticas para causar a repulsão entre as partículas (TEIXEIRA et al., 2010;. PEREIRA et al., 2014; CRUZ, 2017).

O ácido sulfúrico é o mais utilizado porque os grupos hidroxila da celulose reagem com o ácido e formam grupos éster-sulfatos, conforme mostrado na Figura 15, que são carregados negativamente e causam uma repulsão eletrostática entre as partículas resultando em uma suspensão mais homogênea, estável e sem formação de aglomerados. Por outro lado, a presença dos grupos sulfato catalisam as reações de degradação da celulose, fazendo com que esses materiais sejam menos estáveis termicamente (DONG et al., 2016, TEIXEIRA et al., 2010;. PEREIRA et al., 2014; CRUZ, 2017; NECHYPORCHUK; BELGACEM; BRAS, 2016).

Figura 15 - Estrutura da celulose após hidrólise ácida com H2SO4 com destaque para os grupos éster-sulfato formados



Fonte: Pereira et al. (2014)

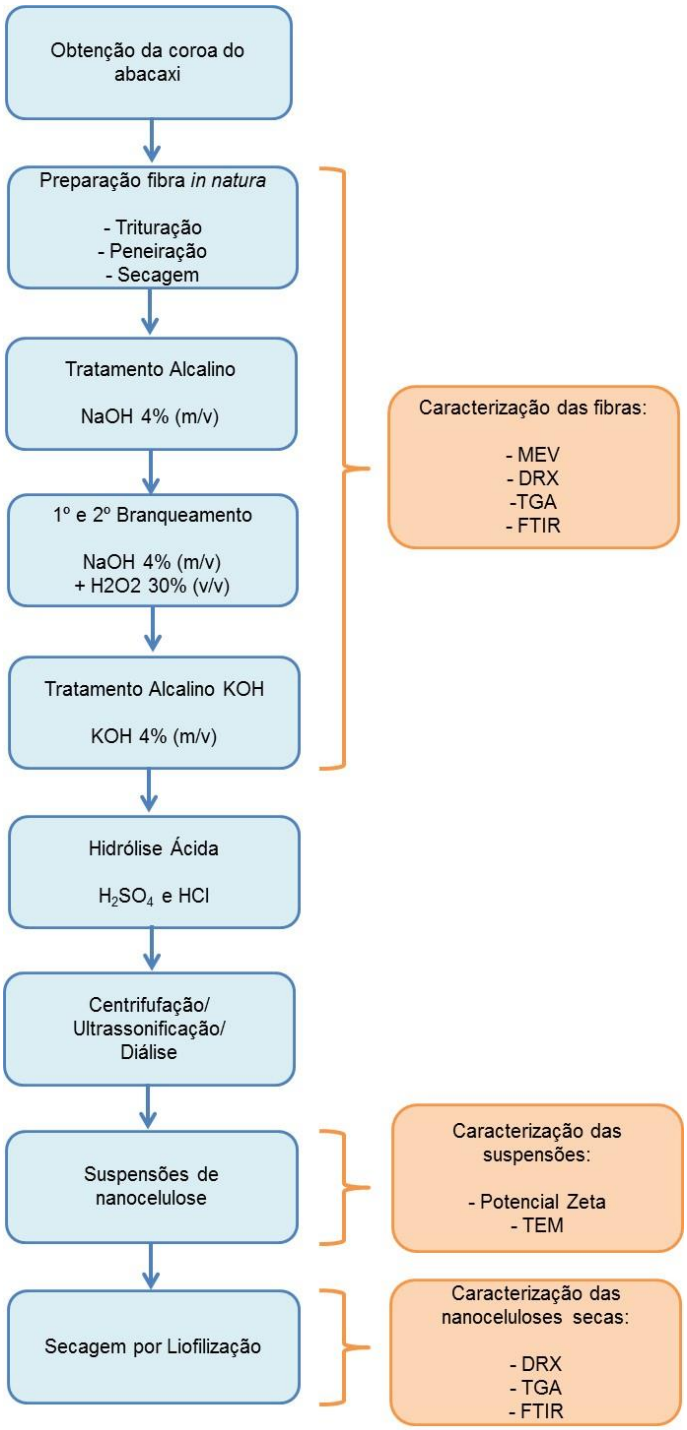
Após a hidrólise ácida a suspensão é diluída, lavada por centrifugação e submetida à diálise para remoção do excesso de ácido (PEREIRA et al., 2014; BENINI, 2015; CRUZ, 2017).

Na literatura é possível encontrar trabalhos a respeito da obtenção de nanocristais de celulose a partir de diversas fontes utilizando hidrólise ácida com ácido clorídrico como por exemplo: do curauá (CORRÊA, 2010), do *Eucalyptus ssp* (FAVERO, 2014), do algodão (TEIXEIRA et al., 2010), da casca de pomelo/toranja (LIU et al., 2018) e do tronco de palmeira (LAMAMING et al., 2017). Outros trabalhos utilizaram o ácido sulfúrico para realizar a hidrólise ácida, como por exemplo a partir da semente do sagu (NADUPARAMBATH et al., 2018), da casca do abacaxi (DAI et al., 2018), da pinha e espiga de milho (DITZEL et al., 2017) e do bagaço de cana-de-açucar (LEÃO et al., 2017).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia empregada para atingir os objetivos do trabalho pode ser observada no fluxograma da Figura 16, que mostra as etapas envolvidas na obtenção e caracterização dos materiais.

Figura 16 - Fluxograma com o esquema da metodologia utilizada no trabalho

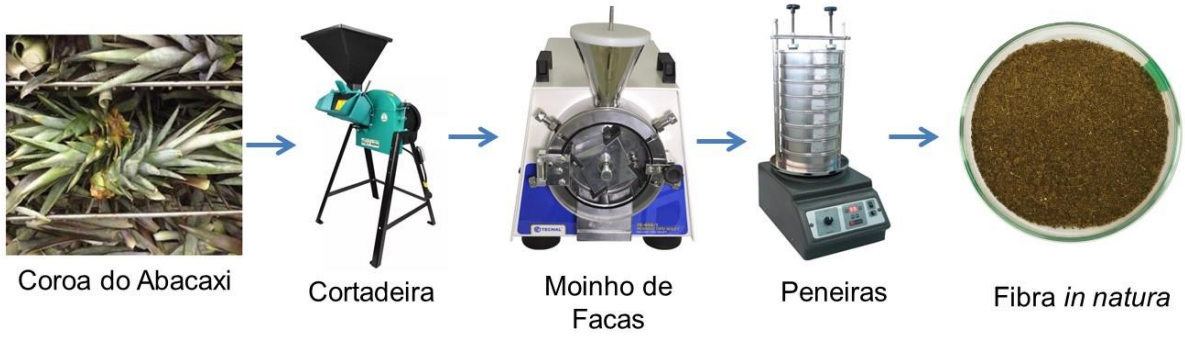


Fonte: Produção do próprio autor

4.1 OBTENÇÃO DA FIBRA *IN NATURA* DA COROA DO ABACAXI (FN)

Foram utilizadas coroas do abacaxi oriundas de feiras livres de Guaratinguetá/SP. Para obtenção das fibras da coroa do abacaxi *in natura* (FN), as coroas foram secas em estufa à 60 ºC por 24 h no laboratório de preparação de amostras do Grupo de Fadiga e Materiais Aeronáuticos da FEG/UNESP. Posteriormente as fibras foram granuladas em pequenas dimensões em uma cortadeira GP 1500 AB (1,5 Cv), trituradas em um moinho de facas WILLYE TE – 650 e granulometricamente fracionadas com um conjunto de peneiras 18 e 35 mesh. As fibras utilizadas foram as que passaram pela peneira de 35 mesh, ou seja, menores que 500 µm. As etapas de obtenção da fibra *in natura* estão esquematizadas na Figura 17.

Figura 17 – Esquema das etapas de obtenção da fibra *in natura* da coroa do abacaxi



Fonte: Produção do próprio autor

4.2 PRÉ-TRATAMENTO QUÍMICO DAS FIBRAS DA COROA DO ABACAXI

4.2.1 Tratamento Alcalino

A FN foi tratada com uma solução alcalina de hidróxido de sódio (NaOH) 4% (m/v) na proporção fibra/solução de 1:20 (g/mL), onde permaneceu por 1 hora sob agitação constante na temperatura de 70 °C, conforme mostrado na Figura 18. A solução foi filtrada até pH neutro e o filtrado foi seco a 70 ºC até peso constante para obtenção das fibras tratadas (FTA).

Figura 18 - Esquema representando o tratamento alcalino e a FTA

Fonte: Produção do próprio autor

4.2.2 1º Branqueamento e 2º Branqueamento

Para realizar a etapa de branqueamento, 5 g de FTA foram misturadas com 300 mL de NaOH 4% (m/v) e 30 mL de H_2O_2 30% (v/v) a 70 ºC sob agitação mecânica de 4000 rpm. Decorrido o tempo de 1 h, adicionou-se ao sistema mais 30 mL de solução NaOH 4% (m/v) e 30 mL H_2O_2 30% (v/v). O mesmo procedimento foi repetido no tempo de reação de 2 e 3 h. Após 3h de reação a solução foi filtrada a vácuo e a fibra foi lavada até atingir pH neutro e seca em estufa a 60 °C por 24h, obtendo-se assim a fibra branqueada (F1B). Para garantir uma maior remoção de componentes amorfos, o procedimento descrito acima foi refeito utilizando a F1B, o qual foi denominado 2º branqueamento, com 2 horas de reação para obtenção da fibra duas vezes branqueada (F2B). O procedimento das etapas de branqueamento está representado na Figura 19.

Figura 19 - Esquema representado as etapas de branqueamento para obtenção das fibras F1B e F2B

Fonte: Produção do próprio autor

4.2.3 Tratamento Alcalino com KOH

Para garantir a remoção de hemicelulose, a F2B foi tratada com uma solução alcalina de KOH 4% (m/v) na proporção fibra/solução de 1:20 (g/mL) por 1h na temperatura de 80ºC. Após o processamento foram obtidas as fibras da coroa do abacaxi denominadas celulose branqueada (CB).

4.3 OBTENÇÃO DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE (NC)

Os NC foram obtidos utilizando a CB através da hidrólise ácida em diferentes condições de acordo com a metodologia proposta por Rosa et al. (2010) com modificações. Os parâmetros utilizados foram razões fibra/solução constantes de 1/20 (g/mL), temperatura constante de 50 ºC, variando o tipo de ácido, concentrações de ácido e tempos de reação.

Nos trabalhos da literatura observa-se que a concentração mais utilizada na hidrólise ácida com H_2SO_4 é 64% (DAI et al., 2018; NADUPARAMBATH et al., 2018; LIU et al., 2016; MORAES et al., 2016; LIMA et al., 2015; FAVERO, 2014) e a mais utilizada na hidrólise ácida com HCl é 36,5% ou 1 mol/L (LAMAMING et al., 2017; BOUJEMAOUI et al., 2015; TEIXEIRA et al., 2010; CORRÊA, 2010) . Sendo assim, essas concentrações foram estudadas e comparadas com concentrações menores para determinar a melhor condição de hidrólise para a fibra da coroa do abacaxi, já que o melhor método de obtenção depende do tipo de fibra, do teor de celulose, entre outros (HABIBI et al., 2010). Foram obtidas seis amostras conforme mostrado na Tabela 2.

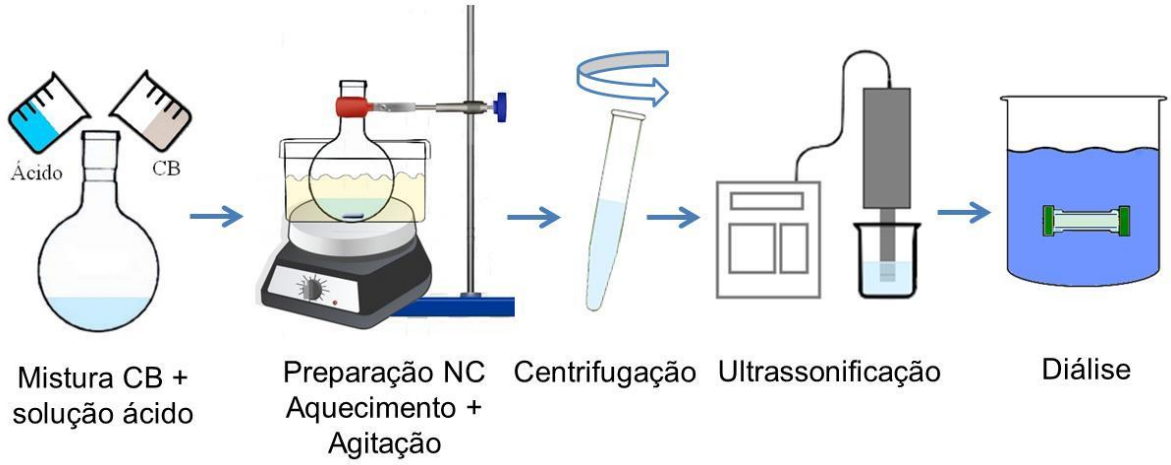
Tabela 2 - Condições de hidrólise ácida

Nomenclatura	Ácido	Concentração (%m/m)	Tempo (horas)
NC-AS50/1	H_2SO_4	50	1
NC-AS64/1	H_2SO_4	64	1
NC-AS64/2	H_2SO_4	64	2
NC-AC20/1	HCl	20	1
NC-AC20/3	HCl	20	3
NC-AC36,5/0,5	HCl	36,5	0,5

Fonte: Produção do próprio autor

Após decorrido o tempo de cada hidrólise, a reação foi finalizada com a adição de 100 mL de água destilada gelada para cessar a reação, e a solução resultante foi submetida a centrifugação por 3 vezes a 5000 rpm por 30 min em uma centrífuga Nova Técnica (modelo NT820), disponível no Laboratório de Polímeros da UNESP Campus de Guaratinguetá a fim de remover o ácido da solução. Em seguida, a solução foi submetida novamente à centrifugação por 2 vezes em uma centrífuga ROTANTA 460/460 R a 10000 rpm por 10 min a -10°C, disponível na Escola de Engenharia de Lorena (EEL – USP), seguida de ultrassonificação em um ultrassom Sonics & Materials (Modelo VCX 750) com as seguintes condições: 20 kHz de frequência, com pulsos de 20s e 5s de repouso e com amplitude de 35% por 5 min em banho de gelo para evitar o aquecimento da solução. Após esse processo a solução foi colocada em membranas de diálise da marca Serva (modelo SERVAPOR® dialysis tubing MWCO 12000-14000) com diâmetro de 20 mm para a remoção do excesso de ácido até atingir pH 6-7, por aproximadamente 48h. Todo o procedimento de hidrólise ácido está esquematizado na Figura 20.

Figura 20 - Esquema do processo de obtenção das NC



Fonte: Produção do próprio autor

As NC foram congeladas a -80 ºC e secas em um liofilizador modelo LT1000 marca Terroni disponível na EEL – USP.

4.4 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

4.4.1 Análise Termogravimétrica (TGA/)

As análises termogravimétricas das amostras FN, FTA, F1B, F2B, CB, NC-AS50/1, NC-AS64/1, NC-AS64/2, NC-AC20/1, NC-AC20/3 e NC-AC36,5/0,5 foram realizadas no Laboratório de Reologia e Termoanálise da FEG/UNESP em uma termobalança Seiko modelo TGA-50 com razão de aquecimento de 10ºC.min^{-1}, sob fluxo constante de nitrogênio, numa faixa de temperatura de 30 a 600ºC. A temperatura inicial de degradação (Ti) foi determinada a partir da curva de DTG de acordo com a norma ASTM E2550, considerando a inflexão da linha base.

4.4.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros das amostras NC-AS50/1, NC-AS64/1, NC-AS64/2, NC-AC20/1, NC-AC20/3 e NC-AC36,5/0,5 foram determinados em um espectrofotômetro Perkin Elmer, modelo Spectrum 100, disponível no Departamento de Física da FEG/UNESP, utilizando o método de transmitância (ATR) e os valores foram medidos no intervalo de 600 a 4000 cm^{-1}, com 8 varreduras, afim de avaliar os grupos funcionais presentes nas amostras.

4.4.3 Potencial Zeta

Alíquotas das suspensões de NC após a ultrassonicação foram caracterizadas quanto à presença de cargas superficiais, usando um equipamento analisador de Potencial Zeta: Zeta Sizer Nano Series, da Malvern, disponível na EEL – USP.

Os resultados foram calculados com uma média de 3 medidas analisadas nas seguintes condições: ângulo de 15°, índice de refração da água igual a 1,33, viscosidade de 0,88 mPa.s, e temperatura de 25°C.

4.4.4 Difração de Raios X (DRX)

A análise de difração de raios X das amostras FN, FTA, F1B, F2B, CB, NC-AS50/1, NC-AS64/1, NC-AS64/2, NC-AC20/1, NC-AC20/3 e NC-AC36,5/0,5 foram obtidas em um

difratômetro de raios X da marca Shimadzu, modelo XDR-6000, disponível no Departamento de Materiais da EEL - USP, com fonte de radiação CuKα, voltagem de 40kV, corrente de 40mA, varredura 0,05 (2θ/5s) para valores de 2θ entre 10º e 70º.

O índice de cristalinidade foi calculado pelo método de Segal, (1959) através da Equação (2)

$$Ic = \frac{I_{(002)} - I_{(am)}}{I_{(002)}} \text{ x } 100\% \quad (2)$$

na qual:

I_c → Índice de cristalinidade em porcentagem;

$I_{(002)}$ → Pico de difração que representa o material cristalino próximo de 2θ = 22º;

$I_{(am)}$ → vale mínimo de difração que representa o material amorfo próximo de 2θ = 17º.

O tamanho do cristalino foi calculado através da equação de *Scherrer* (Equação 3)

$$L = \frac{0{,}94\,\lambda}{\beta cos\theta} \quad (3)$$

na qual:

L → tamanho do cristalito (diâmetro médio das partículas);

λ → comprimento de onda da radiação eletromagnética;

θ → ângulo de difração;

β(2θ) → largura da metade da altura do pico de difração.

4.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As fibras FN, FTA, F1B, F2B e CB foram caracterizadas morfologicamente pelo 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, que operou a 5,0 kV e utilizou detector de elétrons secundários. As amostras foram recobertas com ouro.

4.4.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

As suspensões de NC foram diluídas em água deionizada na proporção de 1:100 (v/v), ultrassonificadas por 5 minutos e uma gota da solução foi transferida para a grade de cobre onde permaneceu por 1 minuto e depois foi seca com papel filtro.

Foi utilizado um microscópio da marca FEI Modelo Tecnai G2 Spirit Bio Twin operando a 120 kV e um microscópio da marca FEI modelo Tecnai G2 20 S-TWIN operando a 200 kV, ambos disponíveis no Instituto de Estudos Avançados do Mar (IEAMar) n Instituto de Ciência e Tecnologia (ICT) na UNESP, Campus de São José dos Campos.

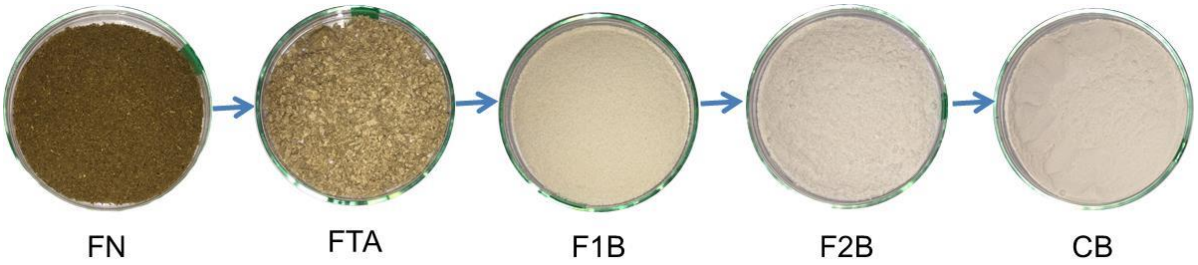
Para calcular o comprimento e diâmetro médio das partículas foi utilizado o Software *Image J* e os resultados foram baseados na média das medidas de 15 fibras diferentes.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 PRÉ-TRATAMENTOS QUÍMICOS DAS FIBRAS DA COROA DO ABACAXI

Para isolar a celulose da coroa do abacaxi foram realizados alguns pré-tratamentos químicos. A Figura 21 mostra, na sequência, as imagens das amostras obtidas após cada pré-tratamento.

Figura 21 - Imagens das fibras da coroa do abacaxi *in natura* e após os pré-tratamentos químicos



Fonte: Produção do próprio autor

É possível observar o aumento da alvura da fibra com o decorrer dos processos de pré-tratamentos químicos, o que indica a remoção de componentes amorfos como lignina e hemicelulose, que possuem grupos cromóforos com coloração escura e amarelada (BENINI, 2015; BALEA et al., 2017).

Após o tratamento alcalino, a FTA se mostrou mais clara comparada à FN, mas a mudança não é muito expressiva, já que essa etapa remove principalmente ceras, extrativos, cinzas e hemicelulose que são mais solúveis em solução alcalina com NaOH, entretanto remove apenas parte da lignina, que possui coloração amarelada (SILVA et al, 2009).

A F1B após 1º branqueamento apresentou uma mudança de coloração expressiva quando comparada a FTA, passando de uma coloração marrom clara para amarelada. Isso ocorre porque quando o peróxido de hidrogênio está em solução alcalina é formado o aniôn hidroperóxido (HOO-) que ataca grupos etilênicos e carbonílicos e elimina parte dos grupos cromóforos da lignina. No processo também são gerados radicais, como a hidroxila (OH-) que é responsável pela solubilização e retirada da hemicelulose (DITZEL et al., 2017).

Comparando a F1B e a F2B verifica-se que após o 2º branqueamento a amostra passa de amarelada para branca, mas o aumento da alvura não é expressivo já que o processo é repetido para retirar apenas a lignina remanescente que não foi retirada com o 1º branqueamento.

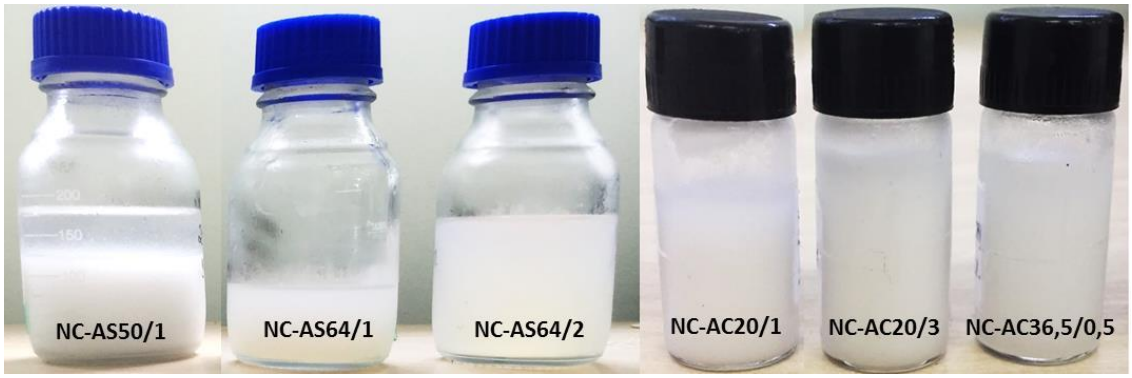
Na amostra CB, após o tratamento alcalino com KOH não foi observada uma mudança significativa da coloração quando comparada a F2B já que esse tratamento visa apenas a remoção da hemicelulose residual (JEBALI et al., 2018).

A análise da coloração é um importante indicativo da remoção de componentes amorfos pelos pré-tratamentos químicos, que irão tornar a celulose mais exposta e acessível, facilitando tratamentos posteriores como a hidrólise ácida para obtenção de nanocelulose TIAN; ZHAO; CHEN, 2018; SHIMIZU et al., 2018).

5.2 HIDRÓLISE ÁCIDA PARA OBTENÇÃO DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE (NC)

Para obtenção de nanocristais de celulose foi realizada a hidrólise ácida da celulose branqueada (CB) de acordo com as condições descritas na Tabela 2. Na Figura 22 são mostradas as suspensões preparadas em diferentes condições depois de 1 mês em repouso após a etapa de diálise a fim de verificar a decantação das partículas e estabilidade da suspensão.

Figura 22 – Imagens das suspensões de NC obtidas um mês após a diálise



Fonte: Produção do próprio autor

Nenhuma amostra apresentou coloração escura, o que pode ser um indicativo de que as condições de hidrólise não degradaram a estrutura principal da celulose e/ou que não há lignina residual na CB (BENINI, 2015).

A decantação e aglomeração das partículas podem ser causadas por dois motivos, ou pelo grande tamanho de partícula em escala micrométrica ou pela ausência de cargas na superfície das partículas para causar repulsão eletrostática (BENINI, 2015).

Quando usado o ácido sulfúrico na hidrólise ácida, os grupos hidroxila presentes na molécula de celulose reagem com o ácido formando grupos éster-sulfatos que são carregados negativamente e causam a repulsão eletrostática entre as partículas em suspensão (DONG et al., 2016, TEIXEIRA et al., 2010).

A única amostra que apresentou decantação de partículas a olho nu com possível aglomeração foi a NC-AS50/1, o que indica que os parâmetros de hidrólise utilizados não foram suficientes para formar grupos éster-sulfatos e/ou remover a parte amorfa e deixar apenas celulose nanocristalina.

Porém, ainda utilizando ácido sulfúrico, mas aumentando a concentração (como na amostra NC-AS64/1) e/ou o tempo de reação (como na amostra NC-AS64/2) foi possível obter uma suspensão turva, estável, com grau de transparência e ausência de fibras decantadas visíveis a olho nu. Provavelmente as condições de hidrólise utilizadas nessas amostras foram suficientes para uma sulfonação efetiva das partículas e/ou remoção da parte amorfa da celulose.

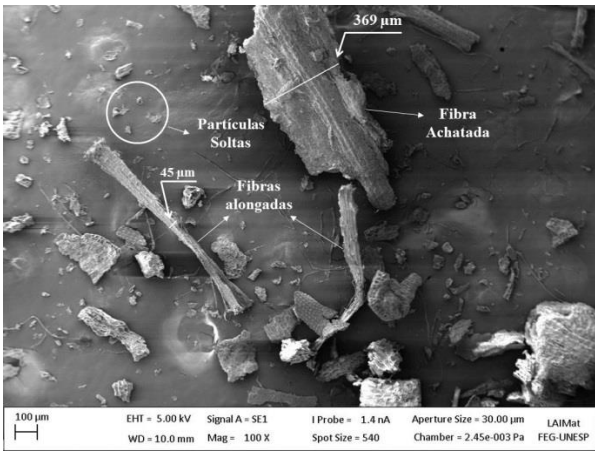
Para as amostras NC-AC20/1, NC-AC20/3, NC-AC36,5/0,5, obtidas utilizando ácido clorídrico observou-se a suspensão opaca, o que indica a aglomeração das partículas que acontece devido à facilidade de formação de ligações de hidrogênio e à ausência de cargas eletrostáticas na superfície, já que os íons cloreto são facilmente removidos nas etapas de centrifugação (TEIXEIRA et al., 2010;. PEREIRA et al., 2014). O aumento da concentração de ácido ou do tempo de reação não causaram nenhuma mudança no aspecto visual das suspensões já que todas são similares.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS DA COROA DO ABACAXI E DOS NC

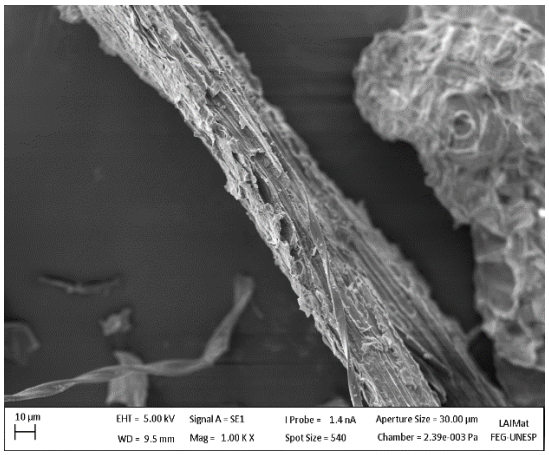
5.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das fibras *in natura* e tratadas

As fibras da coroa do abacaxi *in natura* e tratadas foram observadas no microscópio eletrônico de varredura a fim de verificar suas propriedades morfológicas e aspecto visual. As imagens de microscopia são mostradas na Figura 23.

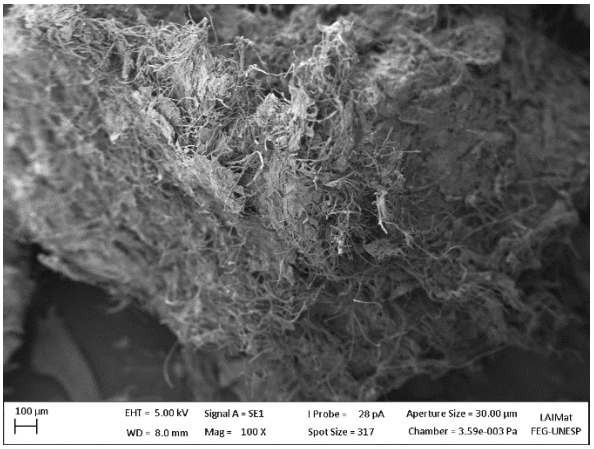
Figura 23 - Microscopia eletrônica de varredura das fibras (a) FN 100x, (b) FN 1000x, (c) TA 100x, (d) TA 1000x, (e) F1B 100x, (f) F1B 1000x, (g) F2B 100x, (h) F2B 1000x, (i) CB 100x e (j) CB 1000x.



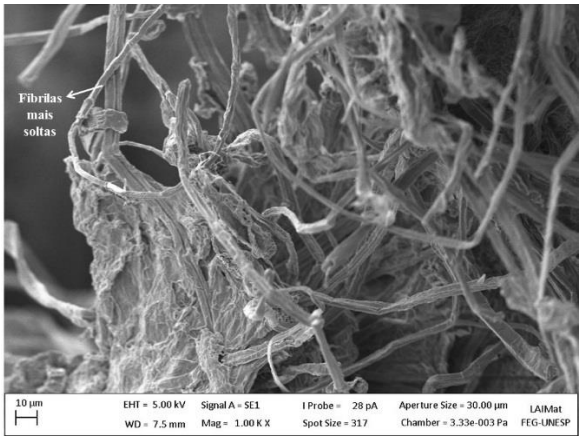
(a)



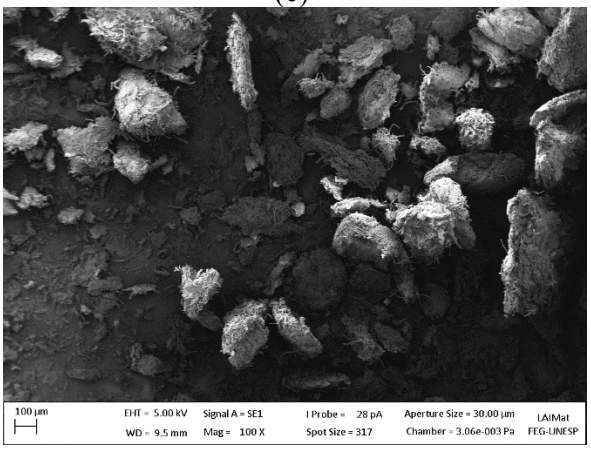
(b)



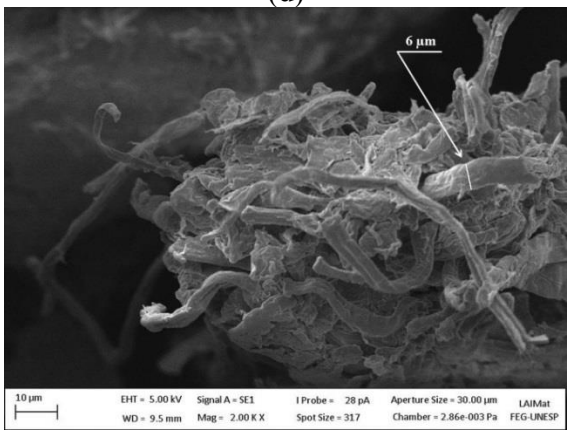
(c)



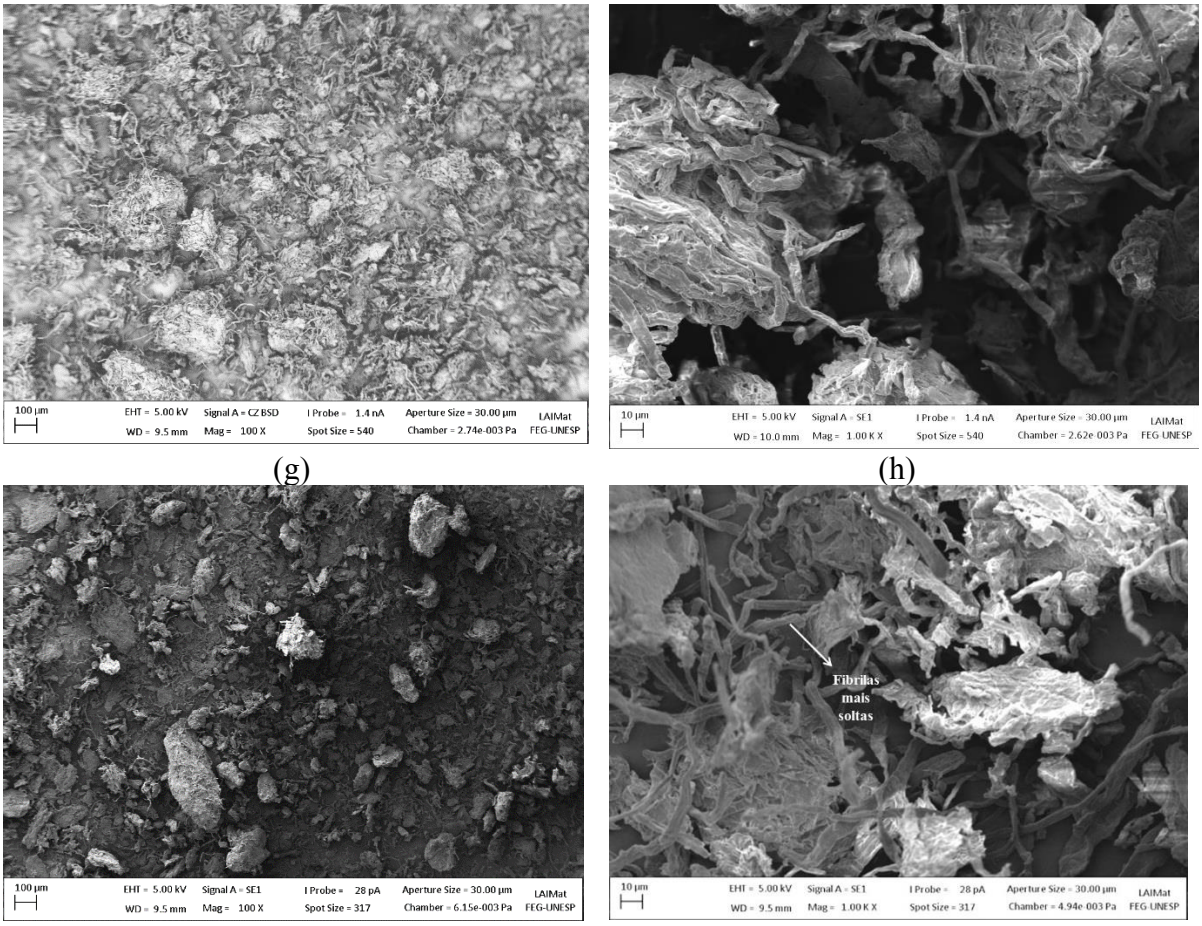
(d)



(e)



(f)



Fonte: Produção do próprio autor

Para a FN (Figura 23a) é possível observar que não existe um padrão para o tamanho e formato das fibras, ou seja, apresentam uma morfologia heterogênea com formas achatadas com diâmetro de 369 µm e alongadas na forma de bastonetes com diâmetro de 45 µm. Ainda é possível observar que algumas partículas soltas se encontram distribuídas pela superfície.

Após o tratamento alcalino, a FTA (Figura 23b) apresenta as fibrilas mais soltas, ou seja, o feixe de fibras observado na FN se desmembrou em fibras individuais, por conta da remoção da lignina que atua como ligante entre as fibrilas de celulose (FRAGA; TAVARES, 2017; TIAN; ZHAO; CHIEN, 2018; KABIR; LAU, CARDONA, 2012).

Com os processos de branqueamento, as fibras F1B (Figura 23c) e F2B (Figura 23d) apresentaram fibrilas mais uniformes quanto à morfologia e dimensões e o diâmetro das fibrilas diminuiu de maneira considerável para aproximadamente 6 µm como indicado na Figura 23c. A redução do diâmetro das fibrilas além da uniformidade são resultados pelo processo de desfibrilação com eliminação de lignina residual (SANTANA, 2014; LU et al., 2013). Não é observada diferença significativa entre a morfologia das fibras branqueadas F1B (Figura 23c)

e F2B (Figura 23d), porém pela análise visual foi observada a mudança de coloração, tornando as duas etapas de branqueamento necessárias para a remoção de componentes amorfos.

Com relação ao tratamento alcalino com KOH, observa-se que a CB (Figura 23e) apresenta morfologia semelhante com as fibras após o branqueamento (F1B e F2B), porém as fibrilas estão mais soltas.

5.3.2 Potencial Zeta das suspensões de NC

A análise de potencial zeta foi realizada para determinar a estabilidade das suspensões de NC e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 3.

Os valores de potencial zeta em módulo menores de 15 mV indicam aglomeração das partículas enquanto valores absolutos maiores que 25 mV indicam uma suspensão estável (MOHAIYIDDIN, 2016; NADUPARAMBATH et al., 2018). Nenhuma amostra apresentou potencial zeta menor do que 15 mV em módulo o que indica que a hidrólise ácida foi efetiva (TEODORO et al., 2011).

No processo de hidrólise ácida utilizando o ácido sulfúrico, os grupos hidroxila da celulose reagem formando grupos éster sulfatos que são carregados negativamente (PHANTHONG, 2016; HABIBI, 2010). Esse valor negativo de carga provoca uma repulsão eletrostática que facilita a estabilidade e dispersão das suspensões (DONG et al., 2016, TEIXEIRA et al., 2010;. PEREIRA et al., 2014; CRUZ, 2017; NECHYPORCHUK; BELGACEM; BRAS, 2016). Por isso os valores absolutos de potencial zeta para as amostras NC-AS50/1, NC-AS64/1 e NC-AS64/2 preparadas com ácido sulfúrico são mais altos quando comparados aos valores das amostras preparadas com ácido clorídrico.

Quanto maior valor de potencial zeta em módulo mais estável a suspensão, ou seja, existem mais grupos negativos na sua superfície se repelindo (NADUPARAMBATH et al., 2018). Sendo assim, as amostras mais estáveis são as NC-AS64/1 e NC-AS64/2, o que indica que as condições de hidrólise utilizadas foram suficientes para sulfonar a amostra e formar uma grande quantidade de grupos éster-sulfatos negativos na superfície que se repelem. . A NC-AS50/1, que também foi obtida utilizando ácido sulfúrico, mas em menor concentração (50%), possui valor em módulo de potencial zeta menor, o que indica que os parâmetros de hidrólise utilizados não foram suficientes para formar uma grande quantidade de grupos sulfatos, ou seja, não houve sulfonação efetiva. As considerações acima podem ser observadas também pela análise visual das suspensões (Figura 22) já que as amostras com maior potencial zeta (NC-

AS64/1 e NC-AS64/2) são as mais turvas e homogêneas, já a NC-AS50/1 com menor potencial zeta não é homogênea e apresenta decantação de partículas.

Tabela 3 - Valores de potencial zeta das suspensões de NC

Nomenclatura	Potencial Zeta (mV)
NC-AS50/1	-35,73
NC-AS64/1	-48,76
NC-AS64/2	-47,96
NC-AC20/1	-26,53
NC-AC20/3	-21,03
NC-AC36,5/0,5	-32,30

Fonte: Produção do próprio autor

Os valores de potencial zeta encontrados para as amostras NC-AS64/1 (-48,76 mV) e NC-AS64/2 (-47,96 mV) foram próximos de alguns encontrados na literatura, como por exemplo, o valor de – 37,8 mV encontrado por Naduparambath et al. (2018) na obtenção de nanocelulose a partir de sementes de sagu através da hidrólise ácida com H_2SO_4 64% por 45 min, e o valor 36,7 mV encontrado por Dai et al. (2018) na obtenção de nanocelulose a partir da casca do abacaxi através da hidrólise ácida com H_2SO_4 64% por 45 min.

Para as amostras obtidas através da hidrólise ácida utilizando ácido clorídrico (NC-AC20/1, NC-AC20/3 e NC-AC36,5/0,5) observou-se valores absolutos de potencial zeta menores quando comparados as amostras obtidas utilizando ácido sulfúrico (NC-AS50/1, NC-AS64/1 e NC-AS64/2). Isso acontece porque quando utiliza-se HCl os íons cloreto são facilmente removidos na fase de centrifugação e lavagem fazendo com que não haja forças eletrostáticas para causar a repulsão entre as partículas (TEIXEIRA et al., 2010;. PEREIRA et al., 2014; CRUZ, 2017). A única amostra que possui potencial zeta menor do que 25 mV em módulo é a NC-AC20/3, ou seja, as condições de hidrólise ácida utilizadas não foram suficientes para formar uma suspensão estável.

Teixeira et al. (2010) encontrou um valor de potencial zeta igual a -6,29 mV para nanocelulose de algodão obtidas a partir da hidrólise ácida com ácido clorídrico 36,5% por 75 min. Esse valor é consideralvelmente menor do que o valor obtido nesse trabalho para a amostra NC-AC36,5/0,5, o que indica que quando utilizado HCl, quanto maior o tempo de hidrólise com mesma concentração, menor o potencial zeta em módulo.

A concentração de ácido durante a hidrólise ácida também é um fator que influencia a estabilidade das amostras já que, quanto maior a concentração maior o valor de potencial zeta em módulo.

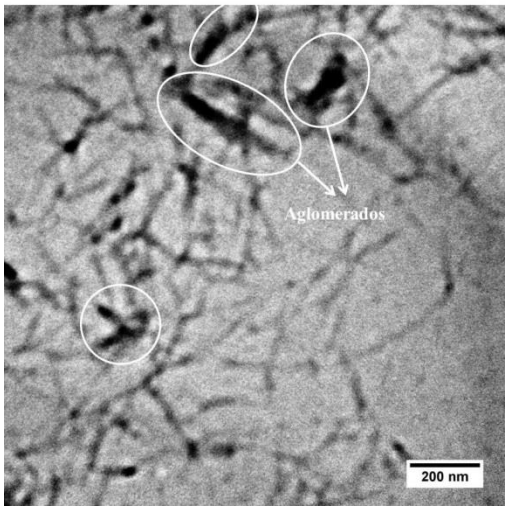
5.3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) das suspensões de NC

A fim de analisar a morfologia e dimensão dos NC, as suspensões foram analisadas por microscopia eletrônica de transmissão e as imagens são apresentadas na Figura 24. A partir das imagens foi possível calcular as dimensões dos NC através da média das dimensões de 15 NC distintos e os valores são mostrados na Tabela 4.

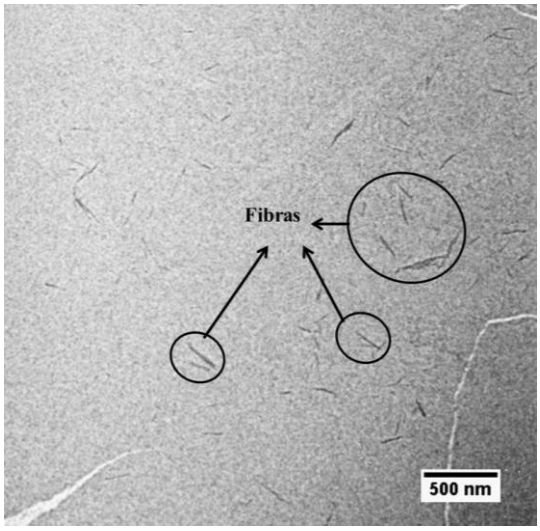
A amostra NC-AS50/1 (Figura 24a) apresenta a presença de aglomerados, o que indica que as condições de hidrólise não foram suficientes para sulfonar de maneira efetiva a amostra e isso também pode ser verificado pelo valor de potencial zeta em módulo (-35,73 mV) que é o menor entre as amostras obtidas utilizando ácido sulfúrico.

As demais suspensões obtidas a partir de ácido sulfúrico, NC-AS64/1 (Figura 24b) e NC-AS64/2 (Figura 24c), apresentam uma maior dispersão entre as partículas devido à sua sulfonação que faz com que haja uma maior repulsão eletrostática entre as partículas, e isso também é confirmado pelo potencial zeta, já que essas amostras possuem os maiores valores em módulo.

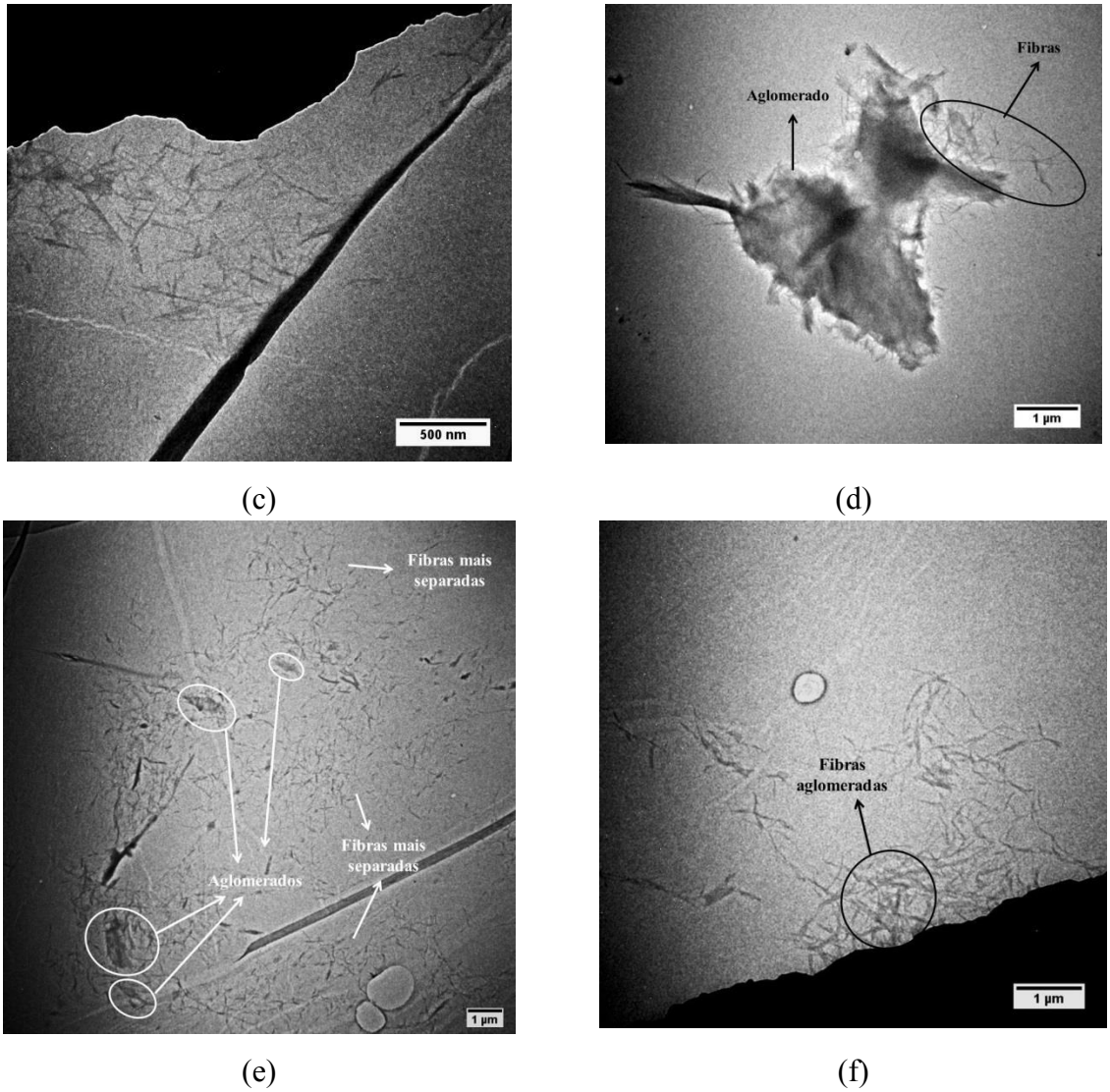
Figura 24 – Microscopia Eletrônica de Transmissão das suspensões de NC (a) NC-AS50/1, (b) NC-AS64/1, (c) NC-AS64/2, (d) NC-AC20/1, (e) NC-AC20/3 e (f) NC-AC36,5/0,5



(a)



(b)



(c) (d)

(e) (f)

Fonte: Produção do próprio autor

A partir das micrografias das suspensões obtidas utilizando ácido clorídrico (Figura 24d, Figura 24e e Figura 24f) é possível verificar a maior presença de aglomerados o que é justificado pela falta de repulsão eletrostática na superfície e por isso as amostras possuem os menores valores de potencial zeta. O maior aglomerado é observado na NC-AC20/1 (Figura 24d) e é possível verificar a separação das fibras para a NC-AC20/3 (Figura 24e) e ainda mais na NC-AC36,5/0,5 (Figura 24f), o que mostra que o aumento da concentração do ácido e/ou tempo de reação na hidrólise interferem no grau de aglomeração das partículas.

Para que os cristais obtidos sejam considerados nanocristais ao menos uma dimensão deve ser menor do que 100 nm (PHANTHONG, 2016; ZHAO, 2015). Sendo assim, é possível confirmar a obtenção de nanocristais de celulose para todas as suspensões, já que o diâmetro de todas as amostras é menor do que 100 nm.

Tabela 4 - Dados de tamanho de partícula obtidos através das imagens de TEM

Amostra	Comprimeto (L) (nm)	Diâmetro (D) (nm)	Razão de Aspecto (L/D)
NC-AS50/1	246 ± 35	23 ± 4	11
NC-AS64/1	147 ± 24	16 ± 3	9
NC-AS64/2	140 ± 23	15 ± 3	10
NC-AC20/1	323 ± 78	32 ± 10	10
NC-AC20/3	353 ± 51	41 ± 11	9
NC-AC36,5/0,5	338 ± 64	33 ± 5	10

Fonte: Produção do próprio autor

As suspensões obtidas utilizando ácido sulfúrico apresentaram os menores tamanhos de partícula já que durante a hidrólise ácida com H_2SO_4 há uma tendência em remover a região amorfa de maneira transversal o que resulta na diminuição do diâmetro das fibras (NADUPARAMBATH et al., 2018).

Dentre as suspensões obtidas com ácido sulfúrico, a NC-AS50/1 apresenta os maiores valores de tamanho de partícula, o que indica que essa condição não foi suficiente para atacar de maneira efetiva a região amorfa da celulose ou houve a aglomeração das partículas, ratificando os resultados anteriores. Os valores de tamanho de partícula variam para as amostras obtidas com H_2SO_4 da seguinte maneira: NC-AS50/1>NC-AS64/1>NC-AS64/2, o que indica que o aumento da concentração de ácido e/ou tempo de reação faz com que a parte amorfa seja mais atacada, resultando em menores tamanhos de partícula.

Os valores obtidos para as amostras NC-AS64/1 e NC-AS64/2 são próximos aos encontrados por Dai et al. (2018) na obtenção de nanocelulose a partir da casca do abacaxi através da hidrólise ácida com H_2SO_4 64% por 45 min, que apresentou comprimento de 189 ± 23 e diâmetro de 15 ± 5 nm. Menores valores de tamanho de partícula encontrados para tais amostras indicam a efetividade da hidrólise ácida nessas condições para a retirada de regiões amorfas e dispersão das partículas em suspensão.

As suspensões obtidas através da hidrólise ácida com ácido clorídrico (NC-AC20/1, NC-AC20/3 e NC-AC36,5/0,5) apresentaram maiores valores de tamanho comparadas as amostras obtidas com ácido sulfúrico, o que se explica principalmente pelo alto grau de aglomeração das partículas que faz com que uma fibra isolada visível na verdade possa ser o agrupamento de mais de uma fibra.

Corrêa (2010) observou o comprimento de 124 ± 26 e o diâmetro de 7 ± 2 para nanocelulose obtida da fibra de curauá através da hidrólise ácida com HCl 36,5% por 75 min. Esses tamanhos de partícula são menores do que os obtidos para a NC-AC36,5/0,5 nesse trabalho, porém o tipo da fibra, os pré-tratamentos químicos utilizados e o tempo e temperatura de hidrólise são diferentes, o que influencia no grau de aglomeração e tamanho das partículas (LEÃO et al., 2017; BENINI, 2015).

As condições de hidrólise ácida não afetaram a razão de aspecto dos NC, já que os valores de L/D são similares para todas as amostras. A razão de aspecto na faixa de 10 a 100 define a obtenção de nanocristais de celulose (NADUPARAMBATH et al., 2018).

5.3.4 Termogravimetria (TGA) das fibras e dos NC

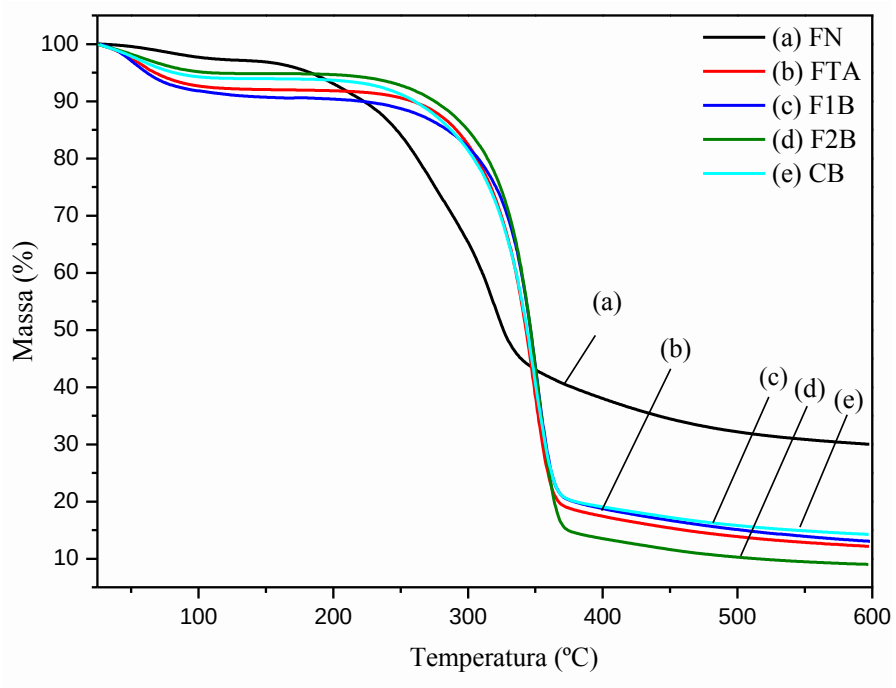
Foi realizada a análise termogravimétrica das fibras da coroa do abacaxi in natura e tratadas e os resultados estão apresentados nas curvas de termogravimetria (Figura 25a) e na derivada da curva de termogravimetria (Figura 25b). Através das curvas foram calculados alguns parâmetros como a perda de massa, temperatura de início de degradação e porcentagem de resíduos para as amostras que podem ser observados na Tabela 5.

A curva de DTG (Figura 25b) é possível observar que a FN possui quatro estágios de degradação enquanto as fibras tratadas (FTA, F1B, F2B e CB) possuem apenas dois estágios de degradação.

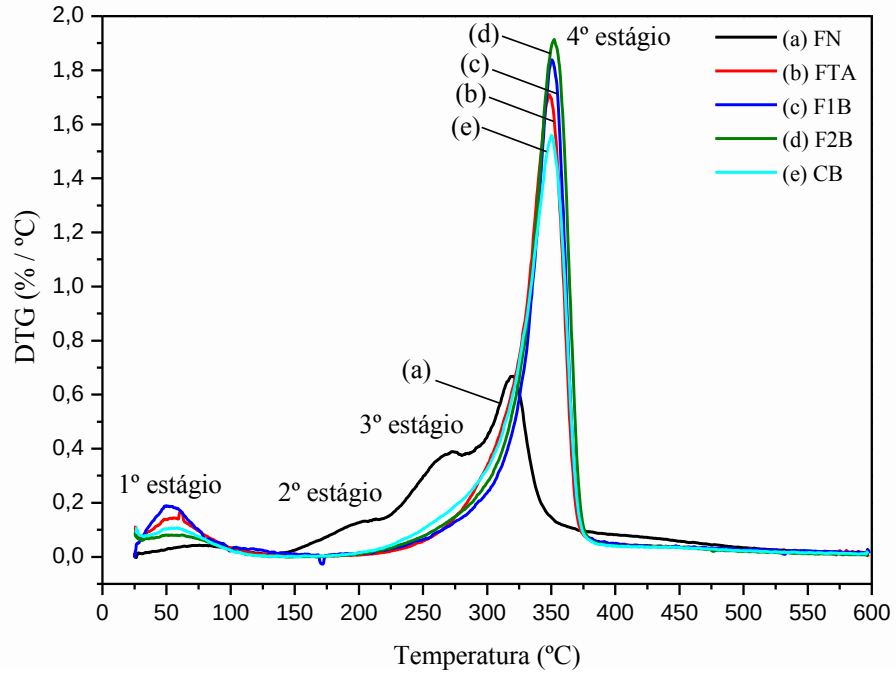
O 1º estágio de degradação, que acontece até aproximadamente 150 ºC, está presente em todas as amostras e se refere à evaporação de água adsorvida e compostos de baixa massa molar (FRAGA; TAVARES, 2017; SANTANA, 2016; BENINI, 2015).

A FN é a única amostra que apresenta os 2º e 3º estágios de degradação. O 2º estágio, que acontece de 129 a 210 ºC, e o 3º estágio, que ocorre na faixa de 210 a 280 ºC, correspondem à degradação da hemicelulose que possui uma cadeia ramificada e estrutura amorfa, fazendo com que degrade mais facilmente, em temperaturas menores do que a celulose (LUO et al., 2018; FRAGA; TAVARES, 2017; BIANCHI et al., 2010). Os dois picos correspondem à degradação da hemicelulose em açucares, furanos, furfurais, aldeídos e ácido acético e pode também representar parte da degradação da lignina (OLIVEIRA et al., 2014). O desaparecimento destes picos após o tratamento alcalino indica que grande parte da hemicelulose foi removida através dos pré-tratamentos químicos.

Figura 25 - Curvas (a) TGA e (b) DTG das fibras *in natura* e tratadas



(a)



(b)

Fonte: Produção do próprio autor

Todas as amostras apresentam o 4º estágio de degradação que acontece aproximadamente na faixa de temperatura de 175 a 415 ºC e corresponde à degradação de celulose e parte da lignina (FRAGA; TAVARES, 2017; BIANCHI et al., 2010). Como a estrutura molecular da

lignina é formada por uma rede tridimensional aleatória e com alto grau de ramificação, sua degradação ocorre em um grande intervalo podendo começar a 250 ºC e terminar apenas em 500 ºC (VASQUES, 2018; SILVESTRIM, 2018; FRAGA; TAVARES, 2017).

Tabela 5 – Intervalos de degradação, perda de massa, temperatura de início de degradação e porcentagem de resíduos das fibras da coroa do abacaxi

Fibra	Estágio	Intervalo (ºC)	Tpico (ºC)	Ti (ºC)	Perda de massa (%)	Resíduo a 600ºC (%)
FN	1º	26-129	74	129	3	30
	2º	129-210	203		7	
	3º	210-280	272		17	
	4º	280-360	320		30	
FTA	1º	30-150	61	200	8	12
	4º	200-405	350		75	
F1B	1º	25-153	50	200	10	13
	4º	200-410	350		72	
F2B	1º	30-124	63	185	6	9
	4º	185-400	352		80	
CB	1º	32-130	58	175	6	14
	4º	175-414	350		76	

Fonte: Produção do próprio autor

Comparando os resíduos à 600ºC da FN (30%), com os resíduos à 600ºC das fibras tratadas (FTA, F1B, F2B e CB) (de 9 a 14%), é possível observar que os resíduos diminuíram após os tratamentos químicos, o que indica a remoção de componentes amorfos.

O quarto estágio de degradação correspondente à degradação de celulose e apresenta a maior porcentagem de perda de massa para todas as amostras por se tratar do componente em maior abundância nas fibras. Após os tratamentos químicos a perda de massa no quarto estágio aumentou cerca de 2,5 vezes, passando de 30% na FN para aproximadamente 80% nas fibras tratadas (FTA, F1B, F2B e CB) por conta da remoção de componentes amorfos e maior exposição da celulose.

Os tratamentos químicos aumentaram a estabilidade térmica da fibra já que a Ti passou de 129 ºC na FN para aproximadamente 200 º C nas fibras tratadas (FTA, F1B, F2B e CB), o que mostra a remoção de componentes amorfos que possuem estrutura menos compacta e se degradam à menores temperaturas, deixando mais celulose que é cristalina e necessita de maior

energia em forma de calor para desfazer suas ligações. O mesmo foi evidenciado por Teodoro et al. (2011), no qual a Ti aumentou de 250 ºC para a fibra de sisal *in natura* para 280 ºC para a fibra de sisal branqueada com uma mistura de H_2O_2 16% (v/v) e NaOH 5% (m/v) por 90 min, após tratamento alcalino com NaOH.

As curvas de TGA e DTG para as NC obtidas através da análise termogravimétrica são apresentadas na Figura 26. Através das curvas foram calculados alguns parâmetros como a perda de massa, temperatura de início de degradação e porcentagem de resíduos para as amostras que podem ser observados na Tabela 6.

Através dos picos na curva de DTG (Figura 26b) foi possível observar que as amostras sulfonadas (NC-AS64/1 e NC-AS64/2) possuem três estágios de degradação e as demais amostras (NC-AS50/1, NC-AC20/1, NC-AC20/3 e NC-AC36,5/0,5) possuem dois estágios de degradação.

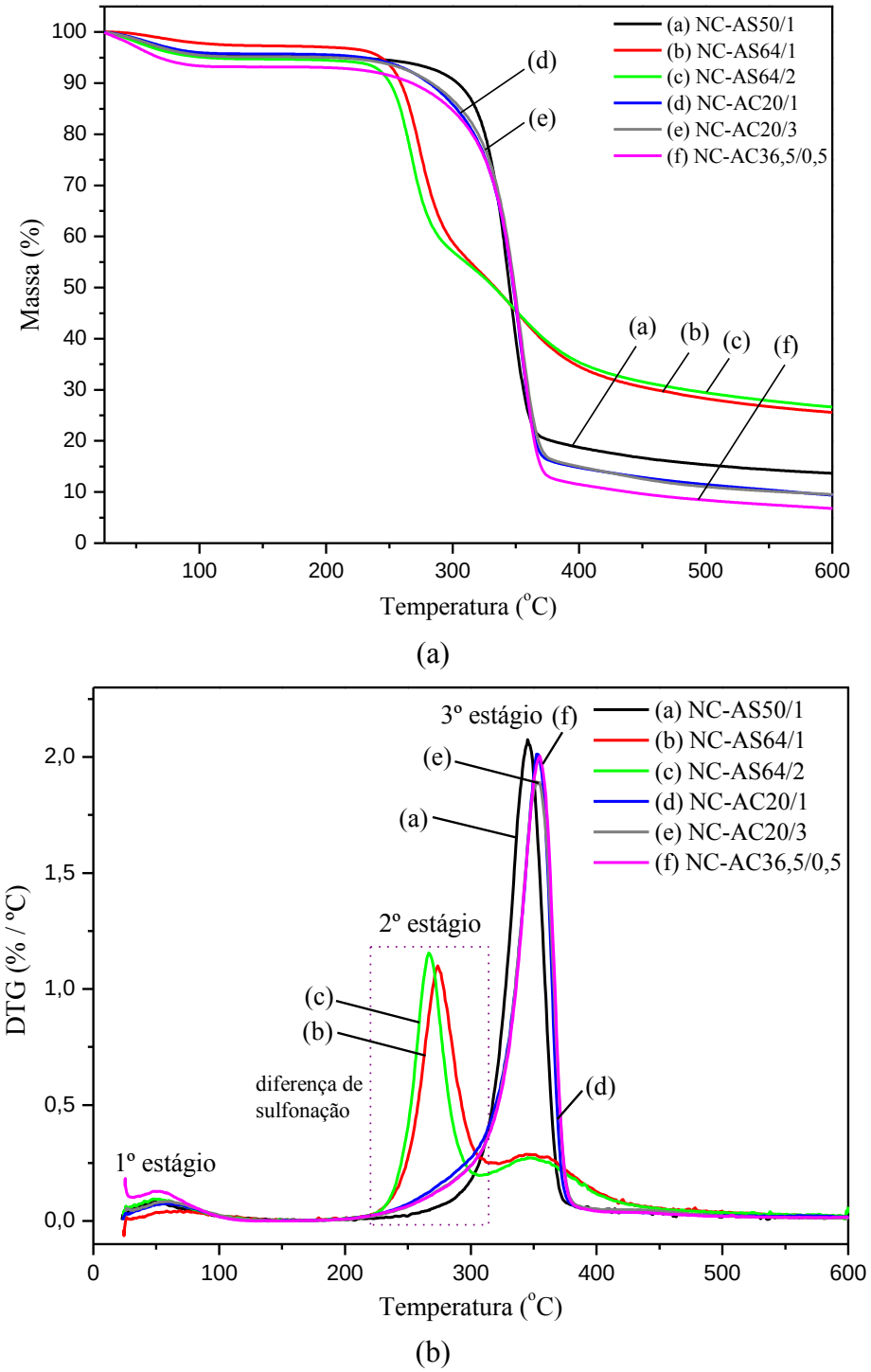
O primeiro estágio, que está presente em todas as amostras e acontece de 32 à 140 ºC, corresponde à à evaporação de água absorvida e compostos de baixa massa molar (DAI et al., 2018; LIU et al., 2018).

A diferença de sulfonação pode fazer com que apareçam dois picos de degradação da celulose, ou seja, durante a hidrólise algumas regiões são mais facilmente atacadas pelo ácido e degradam a temperaturas menores e outras regiões mais cristalinas são menos sulfonadas e degradam em maiores temperaturas (DAI et al., 2018; NADUPARAMBATH et al., 2018).

Sendo assim, o segundo estágio só está presente nas amostras sulfonadas (NC-AS64/1 e NC-AS64/2) e corresponde à degradação das regiões da celulose mais atacadas pelo ácido durante a hidrólise e que, assim, formaram uma maior quantidade de grupos éster-sulfato em sua superfície. Esse estágio se inicia em aproximadamente 170 ºC, fazendo com que essas amostras apresentem as menores Ti quando comparadas à CB e as demais amostras de NC (NC-AS50/1, NC-AC20/1, NC-AC20/3 e NC-AC36,5/0,5). Isso acontece porque os grupos sulfato catalisam a reação de degradação da celulose devido à desidratação (GARCÍA-GARCÍA, 2018; BENINI, 2015).

O terceiro estágio está presente em todas as NC e corresponde à degradação de celulose, iniciando aproximadamente em 200 ºC para as amostras não sulfonadas (NC-AS50/1, NC-AC20/1, NC-AC20/3 e NC-AC20/3). Para as amostras sulfonadas (NC-AS64/1 e NC-AS64/2) esse estágio começa à uma maior temperatura (aproximadamente 300º C) já que corresponde à degradação das regiões de celulose mais cristalinas menos atacadas pelo ácido durante à hidrólise (DAI et al., 2018; NADUPARAMBATH et al., 2018).

Figura 26 - Curvas de (a) TGA e (b) DTG dos NC



Fonte: Produção do próprio autor

Comparando as NC obtidas utilizando H_2SO_4 (NC-AS50/1, NC-AS64/1 e NC-AS64/2), a NC-AS50/1 foi preparada com uma menor concentração de ácido (50%) e foi a única na qual não é possível verificar a presença do segundo estágio de degradação referente à diferença de

sulfonação, o que indica que a concentração utilizada não foi suficiente para formar uma grande quantidade de grupos éster-sulfato na superfície da suspensão.

A NC-AS64/1 e NC-AS64/2 possuem o maior percentual de resíduos à 600 ºC (26 e 27%, respectivamente) porque os grupos sulfato geram grande quantidade de cinzas (TEIXEIRA et al., 2010).

A NC-AS64/2 apresenta estabilidade térmica um pouco menor comparada a NC-AS64/1, ou seja, quanto maior o tempo de reação, menor a estabilidade térmica devido à maior formação de grupos éster-sulfatos que catalisam a reação de degradação. Este comportamento também foi observado por Teodoro et al. (2011) na obtenção de whiskers de celulose a partir da fibra de sisal, que apresentou Ti de 240 ºC para o whisker obtido através da hidrólise com H_2SO_4 à uma concentração de 45% e 60 min e Ti de 230 ºC para o whisker obtido através da hidrólise com H_2SO_4 à uma concentração de 45% e 75 min.

Tabela 6 - Intervalos de degradação, perda de massa, temperatura de início de degradação e porcentagem de resíduos dos NC

NC	Estágio	Intervalo (ºC)	Tpico (ºC)	Ti (ºC)	Perda de massa (%)	Resíduo a 600ºC (%)
NC-AS50/1	1º	22-126	48	194	5	14
	3º	194-404	345		77	
NC-AS64/1	1º	26-128	69	175	3	26
	2º	175-323	274		44	
	3º	323-450	346		23	
NC-AS64/2	1º	24-140	48	172	5	27
	2º	172-307	267		39	
	3º	307-460	348		25	
NC-AC20/1	1º	32-126	58	195	4	9
	3º	195-387	350		81	
NC-AC20/3	1º	23-119	59	200	5	9
	3º	200-405	352		80	
NC-AC36,5/0,5	1º	29-115	50	202	7	7
	3º	202-402	355		82	

Fonte: Produção do próprio autor

As NC obtidas utilizando HCl (NC-AC20/1, NC-AC20/3 e NC-AC36,5/0,5) tem a Ti de aproximadamente 200 ºC que é maior comparada à Ti da CB, ou seja, as condições utilizadas na hidrólise aumentaram a estabilidade térmica da fibra. Essas amostras também possuem uma maior estabilidade térmica e menor porcentagem de resíduos quando comparadas as amostras obtidas com H_2SO_4 (NC-AS50/1, NC-AS64/1 e NC-AS64/2). Isso acontece porque não possuem grupos sulfato em sua superfície e não ocorre a sulfonação que catalisa a degradação (TEIXEIRA et al., 2010;. PEREIRA et al., 2014; CRUZ, 2017). Esse mesmo comportamento foi observado por Teixeira et al. (2010) na obtenção de nanofibras de sisal através da hidrólise ácida com H_2SO_4 60% que apresentou Ti de 210 º C e 10% de resíduos, e através da hidrólise ácida com HCl (1 mol/L) que apresentou Ti de 300 ºC e 0,9% de resíduos.

Entre as NC obtidas com HCl (NC-AC20/1, NC-AC20/3 e NC-AC36,5/0,5) verifica-se que a Ti aumenta com o aumento do tempo de reação ou concentração. Isso ocorre possivelmente porque o aumento desses parâmetros faz com que a amostra seja mais atacada pelo ácido, e uma maior quantidade de região amorfa seja retirada, deixando grande quantidade de celulose cristalina que tem estrutura mais compacta e necessita de uma maior quantidade de energia na forma de calor para degradar.

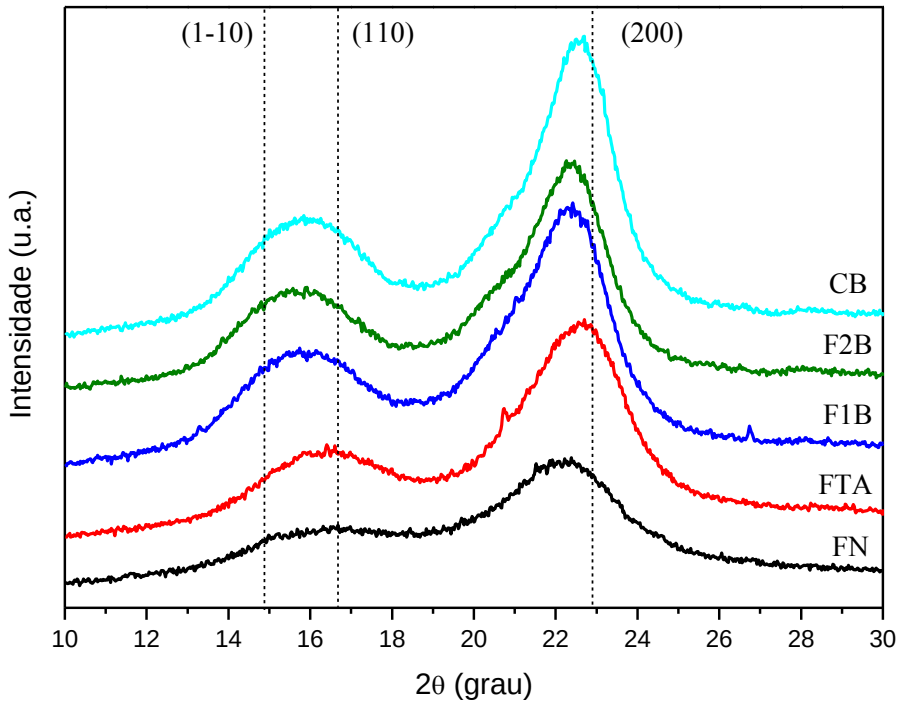
5.3.5 Difração de Raios X (DRX) das fibras e dos NC

A Figura 27 apresenta o difratograma de raios X para a fibra da coroa do abacaxi *in natura* e após tratamentos químicos. Através dos difratogramas foi possível calcular o tamanho do cristalino e índice de cristalinidade para as fibras, que são apresentados na Tabela 7.

Para todas as fibras observa-se a presença de dois picos principais, o primeiro com 2θ ~ 16º que representa a sobreposição dos plano cristalográficos (1-10) e (110) e o segundo com o pico em 2θ ~ 22º que representa o plano cristalográfico (200) da celulose I (KOUADRI; SATHA, 2018; WANG et al., 2018; FRAGA; TAVARES, 2017).

É possível observar uma maior definição dos picos com o decorrer dos processos de tratamentos químicos sendo que a FN apresenta os picos mais dispersos e a CB apresenta os picos mais definidos. Isso ocorre devido à remoção de componentes amorfos e maior exposição da celulose que é cristalina (WANG et al., 2018). Além da quantidade de componentes amorfos, outros fatores que podem influenciar o alargamento do pico são o tamanho do cristalito e a deformação do cristal (PARK et al., 2010).

Figura 27 - Difratograma de raios X da fibra da coroa do abacaxi *in natura* e tratada



Fonte: Produção do próprio autor

Conforme observado na Tabela 7, o índice de cristalinidade aumentou com o decorrer dos tratamentos químicos (FN>FTA>F1B>F2B>CB) devido à remoção de componentes amorfos tais como lignina, hemicelulose e pectinas, que causam o desfibrilamento da celulose, deixando sua estrutura compacta mais exposta (WANG et al., 2018).

O aumento da cristalinidade foi mais expressivo após o tratamento alcalino, passando de 60,10% na FN para 73,53% na FTA. Isso ocorre porque no tratamento alcalino é removida a maior quantidade de componentes amorfos como hemicelulose, lignina, pectina, extrativos e ceras. Nos outros tratamentos o aumento de cristalinidade é menos expressivo porque o branqueamento busca retirar, principalmente, lignina residual que se encontra em menor quantidade e o tratamento alcalino com KOH retira a hemicelulose residual após o branqueamento, que aparece em pequena quantidade.

O tamanho do cristalito no plano (200) aumentou com o aumento do índice de cristalinidade o que indica, também, a diminuição da região amorfa no decorrer dos tratamentos químicos (KIM; EOM; WADA, 2010; POLETTO et al., 2012). Benini, (2015) também observou o aumento do L no plano (200) após tratamentos químicos em fibras do capim-sapê.

Tabela 7 - Tamanho do cristalito (L) e índice de cristalinidade (IC) da a fibra *in natura* e tratada

Amostra	L (nm)			IC (%)
	(1-01)	(110)	(200)	
FN	6,81	6,17	3,36	60,10
FTA	4,79	5,18	3,37	73,53
F1B	4,53	6,08	3,61	75,83
F2B	4,55	6,08	3,93	81,47
CB	4,84	6,45	4,09	84,34

Fonte: Produção do próprio autor

A Figura 28 mostra os difratogramas de raios X para as NC e os parâmetros calculados através das curvas são apresentados na Tabela 8.

Os difratogramas da NC (Figura 28) são semelhantes ao da CB (Figura 27) e apresentaram os mesmos planos cristalográficos, (1-10), (110) e (200), o que indica que a hidrólise ácida não alterou significativamente a estrutura da celulose e as regiões cristalinas foram preservadas (LIU et al., 2018).

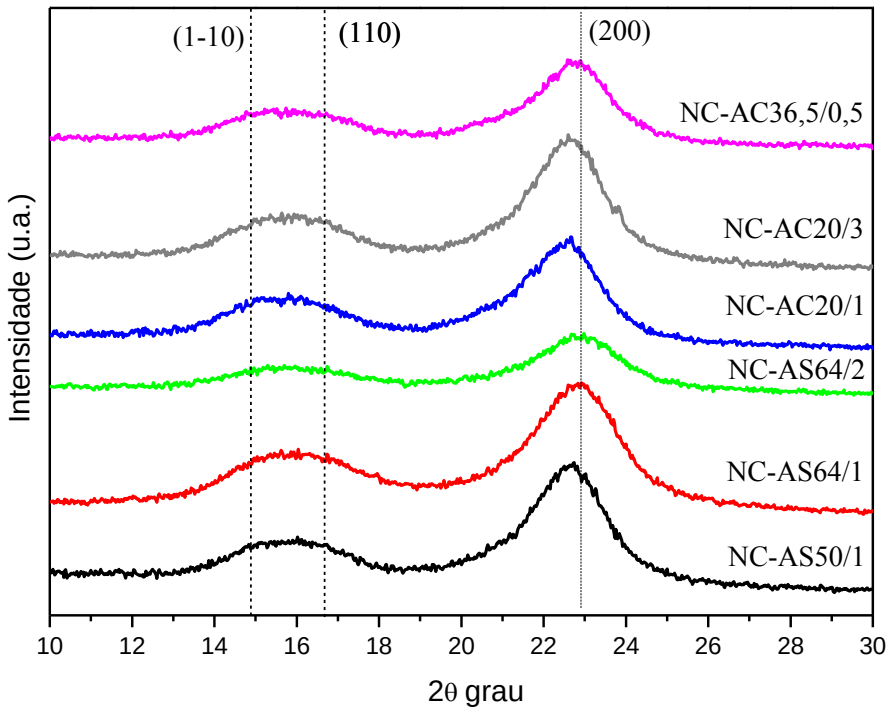
Os índices de cristalinidade apresentados para todas as amostras de NC não diminuíram em relação ao da CB, o que indica que não houve degradação da celulose cristalina durante a hidrólise ácida, ou seja, os segmentos cristalinos permaneceram intactos já que o ácido atacou a região amorfa mais rapidamente devido à sua maior permeabilidade (FAVERO, 2014).

Dentre as amostras obtidas pela hidrólise ácida com ácido sulfúrico (Tabela 8) foi observado um maior valor de cristalinidade para a NC-AS50/1 (92,13%), já que esta amostra não foi sulfonada e se manteve mais compacta porque possui maior quantidade de grupos hidroxila na sua estrutura que formam ligações de hidrogênio intra e inter moleculares. A NC-AS64/1 e NC-AS64/2 apresentaram os menores valores de cristalinidade, o que indica que durante a hidrólise grande parte dos grupos hidroxila foram substituídos por grupos éster-sulfato, que tornaram a estrutura da celulose menos compacta.

Segundo Rosa et. al (2010), considerando a hidrólise com H_2SO_4, o aumento do tempo de reação causa diminuição dos índices de cristalinidade, porque o maior tempo de hidrólise resulta em uma destruição parcial também da região cristalina. Esse comportamento não foi verificado nesse trabalho, já que o aumento do tempo de hidrólise com mesma concentração de ácido aumentou o grau de cristalinidade, como pode ser observado comparando os resultados das amostras NC-AS64/1 com NC-AS64/2. Isso indica que não houve degradação da celulose

nesses experimentos e o aumento do tempo de reação possibilitou a maior retirada de regiões amorfas.

Figura 28 - Difratogramas de Raios X para as NC



Fonte: Produção do próprio autor

Conforme apresentado na Tabela 8, as amostras obtidas utilizando ácido clorídrico na hidrólise (NC-AC20/1, NC-AC20/3 e NC-AC36,5/0,5) apresentaram um aumento da cristalinidade em relação aquelas obtidas com ácido sulfúrico (NC-AS64/1 e NC-AS64/2). Esse comportamento também foi verificado por Corrêa (2010), o qual mostrou índices de cristalinidade de 72% e 74% para as amostras obtidas por ácido sulfúrico (60% a 45 min) e ácido clorídrico (36,5% a 45 min), respectivamente.

O índice de cristalinidade está ligado à estabilidade térmica do material, já que quanto maior a cristalinidade, mais organizada a estrutura, sendo necessária maior energia na forma de calor para quebrar suas ligações (POLETTO et al., 2012). Neste trabalho foi observado que quanto maior o grau de cristalinidade, maior a estabilidade térmica do material através dos resultados do TGA (Tabela 6), no qual a amostra NC-AC36,5/0,5 que apresenta maior cristalinidade (92,3%) apresenta a maior estabilidade térmica, ou seja, começa a degradar na maior temperatura (202 ºC).

Tabela 8 – Tamanho do cristalito (L) e Índice de Cristalinidade (IC) dos NC

Amostra	L (nm)			IC (%)
	(1-01)	(110)	(200)	
NC-AS50/1	4,54	6,56	4,15	92,13
NC-AS64/1	4,90	7,02	3,85	84,47
NC-AS64/2	4,29	7,77	3,92	87,44
NC-AC20/1	4,25	4,91	4,23	89,92
NC-AC20/3	4,51	5,91	4,24	91,70
NC-AC36,5/0,5	4,53	5,06	4,44	92,30

Fonte: Produção do próprio autor

Os valores de cristalinidade obtidos são próximos ao observado por Deepa et al. (2015), no qual foi obtido um índice de cristalinidade de 92,3% para nanocelulose obtida a partir da folha do abacaxi.

Outro aspecto que pode afetar o índice de cristalinidade é o método de secagem que está ligado com a forma de organização das moléculas. Segundo Martins et a. (2012) o método de secagem por liofilização faz com que haja um aumento da cristalinidade em relação à outros métodos de secagem como estufa convencional devido ao aumento da possibilidade de ligações de hidrogênio.

O tamanho do cristalito referente à celulose I está entre o valor esperado de 4 a 7 nm (PARK et al., 2010) e aumentou com o aumento do índice de cristalinidade indicando a maior eliminação da região amorfa da celulose com o aumento do IC (KIM; EOM; WADA, 2010; POLETTO et al., 2012). Em relação à CB, o L no plano (200) aumentou para as amostras não sulfonadas (NC-AS50/1, NC-AC20/1, NC-AC20/3, NC-AC36,5/0,5) o que indica que essas condições de hidrólise foram suficientes para remover componentes amorfos não eliminados nos pré-tratamentos. O L no plano (110) é mais sensível à mudanças de acordo com as condições de hidrólise do que o plano (1-10), já que contém mais grupos hidroxila (BENINI et al., 2018). Sendo assim, observou-se que os maiores valores de L para o plano (110) são para as amostras NC-AS64/1 e NC-AS64/2, que foram sulfonadas e têm menores IC.

5.3.6 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) das fibras e dos NC

As Figuras 29 e 30 mostram os espectros de FTIR para as fibras da coroa do abacaxi e para os NC, respectivamente.

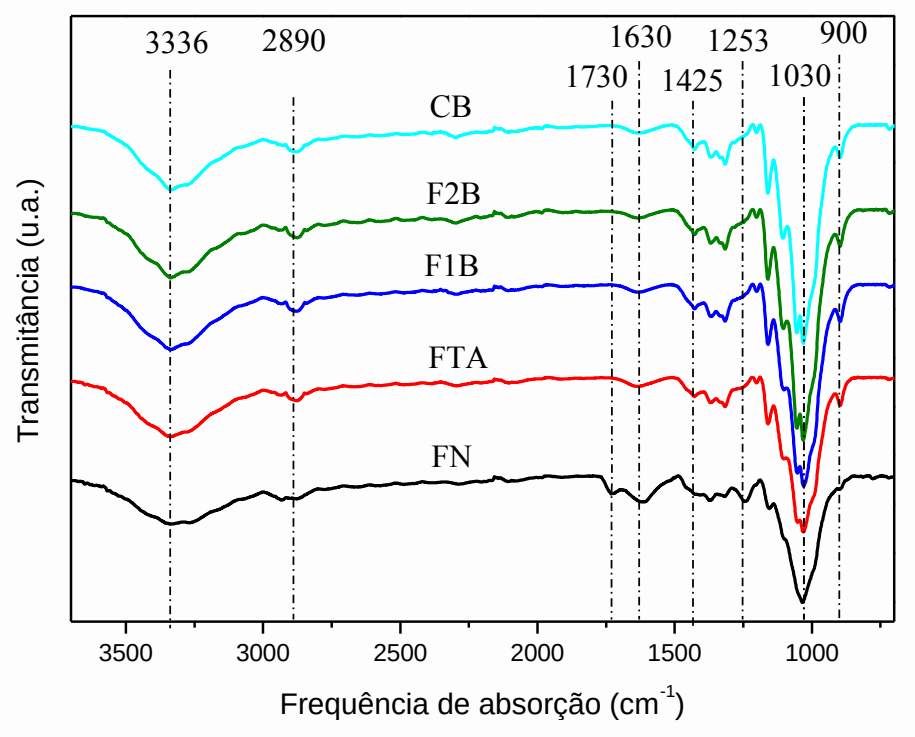
No comprimento de onda 3336 cm^{-1} é possível observar uma banda larga em todas as amostras, que indica estiramento de ligações O-H dos grupos hidroxila presentes nas moléculas de celulose e responsáveis pelas ligações de hidrogênio inter e intra moleculares (MANDAL; CHAKRABARTY 2011; GARCÍA, 2018; XIE, 2016). Entre as fibras (Figura 29) esse espectro teve a tendência de ficar menos disperso com o avanço dos tratamentos químicos, possivelmente por conta da remoção de componentes amorfos e maior exposição da celulose. Para as NC (Figura 30) esse espectro é mais estreito para a NC-AS64/1 e NC-AC36,5/0,5, o que pode indicar que a celulose está mais exposta e deixando mais grupos hidroxila na superfície (HONG, 2015).

O comprimento de onda 2890 cm^{-1} indica as ligações C-H (CH_2) presentes nas moléculas de celulose, referentes a gupos funcionais e água absorvida (HONG, 2015; XIE, 2016). Também foi observado maior estreitamento desse espectro com o decorrer dos tratamentos químicos e para a NC-AS64/1 e NC-AC36,5/0,5.

Na Figura 29, a banda em 1730 cm^{-1} só aparece para a FN e está relacionada ao estiramento da ligação C-O do grupo acetil da hemicelulose e pectina ou à ligação éster dos grupos carboxílicos presentes na lignina e hemicelulose (WANG et al., 2018; PRADO; SPINACÉ, 2019). O desaparecimento dessa banda após o tratamento alcalino indica a remoção de componentes amorfos após o pré-tratamento, assim como observado pelo DRX (Tabela 7) no aumento significativo da cristalinidade entre a FN e a FTA.

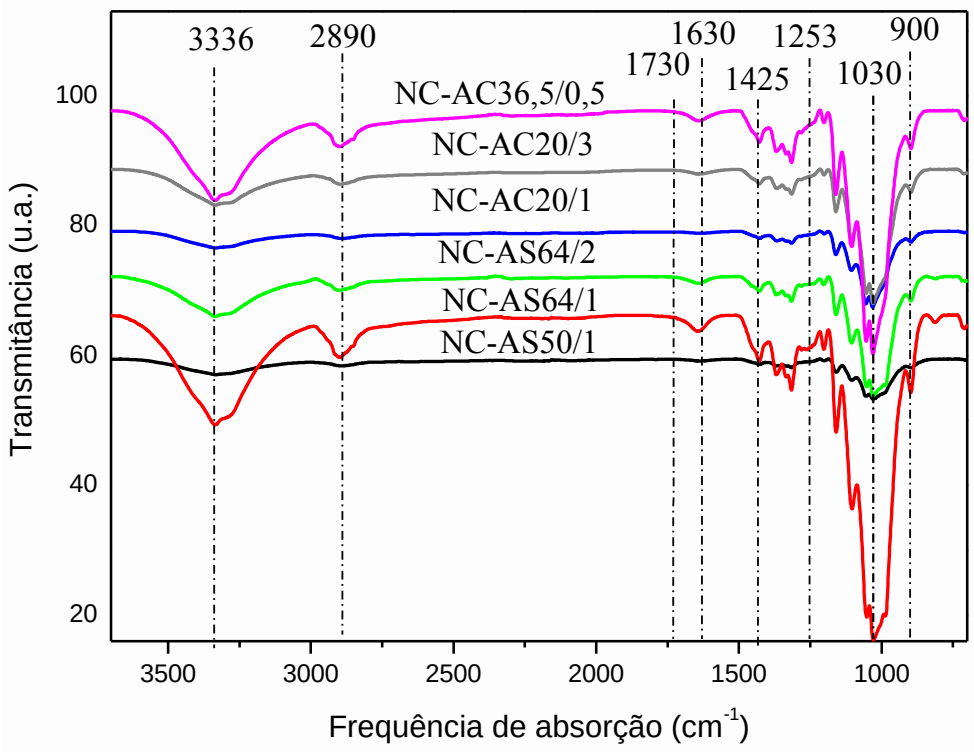
A banda 1630 cm^{-1} indica as ligações O-H de água absorvida (WANG et al., 2018). Para as suspensões (Figura 30), essa banda representa a presença de grupos sulfato e/ou hidroxila, já que são capazes de formar interações do tipo íon-dipolo ou dipolo-dipolo com a água (AHMADI; MADALOU; SABOURI, 2015). O maior estreitamento dessa banda nas amostras NC-AS64/1 e NC-AS64/2 indica a sulfonação da amostra, assim como observado nos resultados de potencial zeta e TGA. A presença dessa banda na NC-AC36,5/0,5 pode estar relacionada à exposição da celulose com presenta de grupos hidroxila.

Figura 29 - Espectros no Infravermelho com transformada de Fourier para a fibra da coroa do abacaxi *in natura* e tratada



Fonte: Produção do próprio autor

Figura 30 - Espectros no Infravermelho com transformada de Fourier para os NC



Fonte: Produção do próprio autor

No comprimento de onda próximo à 1425 a banda se refere à deformação do grupo CH_2 e está presente em todas as amostras (AHMADI; MADALOU; SABOURI, 2015).

A banda no comprimento de onda 1253 cm^{-1} representa a vibração de C=C aromática da lignina (DOS SANTOS, 2013) e o estiramento das ligações C-O dos grupos acetil da lignina (OLIVEIRA, 2016; dos SANTOS, 2013), respectivamente. A presença desse espectro unicamente na FN indica a remoção de lignina e hemicelulose após o tratamento alcalino.

A banda larga presente no comprimento de onda 1030 cm^{-1} indica o estiramento da ligação C-O-C da celulose (ROSA et al., 2012). Nas fibras essa banda é mais estreita com o decorrer dos tratamentos químicos e nas suspensões é mais intensa para NC-AS64/1 e NC-AC36,5/0,5, indicando maior exposição da celulose.

A banda no comprimento de onda 900 cm^{-1} corresponde às ligações glicosídicas presentes na celulose (HONG, 2015; OLIVEIRA, 2016). Para as fibras, a presença dessa banda indica que os tratamentos químicos não afetaram a estrutura principal da celulose, assim como observado na discussão do DRX (Tabela 7). A presença dessa banda nos nanocristais pode mostrar que não houve degradação da celulose durante a hidrólise ácida, ou seja, a estrutura principal da celulose não foi alterada (YANG, 2017).

6 CONCLUSÕES

Através deste trabalho foi possível obter celulose branqueada a partir da coroa do abacaxi. A sequência de tratamentos químicos utilizados promoveram a remoção de constituintes amorfos, como foi observado através do aumento da alvura pela análise visual das fibras, pelo MEV que mostrou a desfribilação da celulose após os tratamentos, pelo desaparecimento de dois estágios de degradação no TGA, pelo DRX que mostrou um aumento da cristalinidade das fibras após o tratamento e pelo FTIR a partir do desaparecimento das bandas 1730 cm^{-1} e 1253 cm^{-1}.

Foi possível obter nanocristais de celulose (NC) a partir da celulose branqueada (CB) por hidrólise ácida utilizando H_2SO_4 e HCl em diferentes condições, e o tamanho de partícula obtido através do MET confirma a dimensão em escala nanométrica. A hidrólise não alterou a estrutura principal da celulose, como pôde ser visto com os resultados do FTIR e DRX.

Para as NC obtidas com ácido sulfúrico, de acordo com a análise visual das suspensões, dos valores mais altos de potencial zeta, das imagens de microscopia eletrônica de transmissão, e análise termogravimétrica que apresentou dois picos de degradação da celulose, verificou-se que as amostras NC-AS64/1 e NC-AS64/2 apresentaram maior grau de repulsão eletrostática com suspensões mais dispersas, estáveis e homogêneas devido à eficiência da sulfonação. Já a NC-AS50/1 que foi obtida usando menor concentração (50%), apresentou alto grau de aglomeração com decantação de partículas, o que mostra que esta condição não foi suficiente para a sulfonação das amostras. Entre as amostras obtidas por H_2SO_4 a NC-AS64/2 apresentou um dos melhores valores de tamanho de partícula (140 ± 23 nm) e potencial zeta (-47,96 mV).

Para as NC obtidas por ácido clorídrico foi observado pelo potencial zeta e imagens de MET que apresentaram alto grau de aglomeração devido à ausência de repulsão eletrostática.

Com a análise termogravimétrica observou-se que a NC-AC20/1, NC-AC20/3 e NC-AC36,5/0,5 apresentam maior estabilidade térmica comparadas às demais, começando a degradar em temperatura mais alta do que as amostras obtidas com H_2SO_4 e o DRX mostrou que essas amostras apresentam maior índice de cristalinidade, mostrando que não houve degradação da celulose nessas condições. Entre as amostras obtidas com HCl a NC-AC36,5/0,5 apresenta melhor estabilidade térmica (202 ºC) e índice de cristalinidade (92,30 %).

Sendo assim, foi possível utilizar a coroa do abacaxi para obtenção de celulose branqueada e nanocelulose e estudar a influencia dos pré-tratamentos químicos e das condições de hidrólise ácida na morfología, cristalinidade e estabilidade térmica das amostras.

REFERÊNCIAS

ABDEL-HALIM, E. S. An effective redox system for bleaching cotton cellulose. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 90, p. 316-321, 2012.

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**, Londres, v. 174, p. 97–103, 2015.

AHUJA, D.; KAUSHIK, A.; SINGH, M. Simultaneous extraction of lignin and cellulose nanofibrils from waste jute bags using one pot pre-treatment. **International Journal of Biological Macromolecules**, Guildford, v. 107, p. 1294-1301, 2018.

ANWAR, B. et al. Isolation of Cellulose Nanocrystals from Bacterial Cellulose Produced from Pineapple Peel Waste Juice as Culture Medium. **Procedia Chemistry**, Amsterdã, v. 16, p. 279 – 289, 2015.

BALAKRISHNAN, P. et al. Morphology, transport characteristics and viscoelastic polymer chain confinement in nanocomposites based on thermoplastic potato starch and cellulose nanofibers from pineapple leaf. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 169, p. 176 – 188, 2017.

BALEA, A. et al. Assesing the influence of refining, bleaching and TEMPO-mediated oxidation on the production of more sustainable cellulose nanofibers and their application as paper additives. **Industrial Crops and Products**, Amsterdã, v. 97, p. 374 – 387, 2017.

BALEA, A. et al. Assessing the influence of refining, bleaching and TEMPO-mediatedoxidation on the production of more sustainable cellulose nanofibersand their application as paper additives. **Industrial Crops and Products**, Amsterdã, v. 97, p. 374-387, 2017.

BANERJEE, R. et al. A cleaner and eco-friendly bioprocess for enhancing reducing sugar production from pineapple leaf waste. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdã, v. 149, p. 387 – 395, 2017.

BARUD, H. S. et al. Bacterial cellulose / poly (3-hydroxybutyrate) composite membranes. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 83, n. 3, p. 1279–1284, 2011.

BASU, A. et al. On the use of ion-crosslinked nanocellulose hydrogels for wound healing solutions: Physicochemical properties and application-oriented biocompatibility studies. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 174, p. 299-308, 2017.

BENINI, K. C. C. C. **Compósitos de nanocelulose/PHBV: manta microfibrílica por eletrofiação**. 2015. 163f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

BENINI, K. C. C. C. et al. Effect of acid hydrolysis conditions on the degradation properties of cellulose from Imperata brasiliensis fibers. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON

NATURAL FIBERS: ADVANCED MATERIALS FOR A GREENER WORLD, 3., Braga, 2017. **Proceedings...** Braga- Portugal: ICNF, jun. 2017.

BENINI, K. C. C. C. et al. Preparation of nanocellulose from Imperata brasiliensis grass using Taguchi method. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 192, p. 337-346, 2018.

BIANCHI, O. et al. Avaliação da Degradação Não-Isotérmica de Madeira Através de Termogravimetria-TGA. **Polímeros**, São Carlos, v. 20, p. 395-400, 2010.

BIDEAU, B. et al. Polypyrrole/nanocellulose composite for food preservation: Barrier and characterization. **Food Packaging and Shelf Life**, Amsterdã, v. 12, p. 1-8, 2017.

BOUJEMAOUI, A. et al. Preparation and characterization of functionalized cellulose nanocrystals. **Carbohydrate Polymers**, Barking v. 115, p. 457 – 464, 2015.

CANEVAROLO, Sebastião. **Técnicas De Caracterização de Polímeros.** São Carlos SP, Artliber, 2004.

CHEN, X. et al. Preparation and characterization of the spherical nanosized cellulose by the enzymatic hydrolysis of pulp fibers. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 181, p. 879-884, 2018.

CHERIAN, B. M. et al. Cellulose nanocomposites with nanofibers isolated from pineapple leaf fibers for medical applications. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 86, p. 1790 – 1798, 2011.

CHERIAN, B. M. et al. Isolation of nanocellulose from pineapple leaf fibers by steam explosion. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 81, p. 720 – 725, 2010.

CORRÊA, A. C. **Preparação de nanofibras de celulose a partir de fibras de curauá para desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos com EVA**. 2010. 130 f. Tese (Doutorado em Ciências Exatas e da Terra) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

CRUZ, L. P. R. **Obtenção de nanocelulose por hidrólise ácida e enzimática de fibras de algodão de resíduo de tecido tingido com corante índigo**. 2017. 125f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017.

CSISZÁR, E.; NAGY, S. A comparative study on cellulose nanocrystals extracted from bleached cotton and flax and used for casting films with glycerol and sorbitol plasticisers. **Carbohydrate Polymers**, Barking, 174, 740-749, 2017.

DAI, H. et al. Utilization of pineapple peel for production of nanocellulose and film application. **Cellulose,** Amsterdã, v. 25, p. 1743-1756, 2018.

DEEPA, B. et al. Utilization of various lignocellulosic biomass for the production of nanocellulose: a comparative study. **Cellulose**, Amsterdã, v. 22, p. 1075-1090, 2015.

DITZEL, F. I. et al. Nanocrystalline cellulose extracted from pine wood and corncob. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 157, p. 1577-1585, 2017.

DONG, S. et al. Analysis of the sulfuric acid hydrolysis of wood pulp for celulose nanocrystal production: A central composite design study. **Industrial Crops and Products**, Amsterdã, v. 93, p. 76 – 87, 2016.

DOS SANTOS, R. M. et al. Cellulose nanocrystals from pineapple leaf, a new approach for thereuse of this agro-waste. **Industrial Crops and Products**, Amsterdã, v. 50, p. 707-714, 2013.

DU, H. et al. Preparation and characterization of functional cellulose nanofibrils via formic acid hydrolysis pretreatment and the followed high-pressure homogenization. **Industrial Crops and Products**, Amsterdã, v. 94, p. 736 – 745, 2016.

DUBEY, S. et al. Biotransformation of sweet lime pulp waste into high-quality nanocellulose with an excellent productivity using Komagataeibacter europaeus SGP37 under static intermittent fed-batch cultivation. **Bioresource Technology**, Essex, v. 247, p. 73-80, 2018.

DUTTA, S.; BHATTACHARYYA, D. Enzymatic, antimicrobial and toxicity studies of the aqueous extract of *Ananas comosus* (pineapple) crown leaf**. Journal of Ethnopharmacology**, Lausanne, v. 150, p. 451 – 457, 2013.

FARADILLA, R. H. F. et al. Characteristics of a free-standing film from banana pseudostem nanocellulose generated from TEMPO-mediated oxidation. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 174, p. 1156 – 1163, 2017.

FARHAT, W. Hemicellulose extraction and characterization for applications in paper coatings and adhesives. **Industrial Crops and Products**, Amsterdã, v. 107, p. 370-377, 2017.

FAVERO, D. **Obtenção de micro e nanocelulose para preparação de membranas poliméricas como barreira seletiva**. 2014. 95 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2014.

FENG, Y. et al. Characteristics and environmentally friendly extraction of cellulose nanofibrils from sugarcane bagasse. **Industrial Crops and Products**, Amsterdã, v. 111, p. 285-291, 2018.

FILLAT, U. et al. Assessing cellulose nanofiber production from olive tree pruning residue. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 179, p. 252-261, 2017.

FRAGA, L. A.; TAVARES, M. I. B. Estudo de diferentes condições de mercerização das fibras da semente de açaí (*Euterpe aleracea*). **Semioses**, Rio de Janeiro, v. 11, n.03, p. 49-54, 2017.

FRONE, A. N. Isolation of cellulose nanocrystals from plum seed shells, structural and morphological characterization. **Materials Letters**, Amsterdã, v. 194, p. 160-163, 2017.

GARCÍA-GARCÍA, D. et al. Optimizing the yield and physico-chemical properties of pine cone cellulose nanocrystals by different hydrolysis time. **Cellulose**, Amsterdã, v. 25, p. 2925-2938, 2018.

GIL, L. S.; MAUPOEY, P. F. An integrated approach for pineapple waste valorisation. Bioethanol production and bromelain extraction from pineapple residues. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdã, v. 172, p. 1224-1231, 2018.

GIL-RAMIREZ, A. et al. Integrated process for sequential extraction of saponins, xylan and cellulose from quinoa stalks (Chenopodium quinoa Willd.). **Industrial Crops and Products**, Amsterdã, v. 121, p. 54-65, 2018.

GRANADA, G. G. et al. Abacaxi: Produção, Mercado e Subprodutos. **Boletim do CEPPA**, Curitiba, v. 22, n. 2, p. 405 – 422, 2004.

HABIBI, Y.; LUCIA, L. A.; ROJAS, O. J.; Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications. **Chemical Reviews**, Washington, v. 110, p. 3479-3500, 2010.

HARINI, K.; RAMYA, K.; SUKUMAR, M. Extraction of nano cellulose fibers from the banana peel and bract for production of acetyl and lauroyl cellulose. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 201, p. 329-339, 2018.

HASSAN, S.; WILLIAMS, G. A.; JAISWAL, A. K. Emerging technologies for the pretreatment of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, Essex, v. 262, p. 310-318, 218.

HAZARIKA, D. et al. Exploration of future prospects of Indian pineapple leaf, an agro waste for textile application. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdã, v. 14, p. 580-586, 2017.

HENRIETTE, M. C. A. et al. Nanocellulose in bio-based food packaging applications. **Industrial Crops and Products**, Amsterdã, v. 97, p. 664-671, 2017.

HONG, M. N. et al. Extraction of cellulose nanocrystals from plant sources for application as reinforcing agent in polymers. **Composites Part B: Engineering**, Kidlinton, v. 75, p. 176-200, 2015.

HU, X. et al. Hydrogels prepared from pineapple peel cellulose using ionic liquid and their characterization and primary sodium salicylate release study. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 82, p. 62 – 68, 2010.

JABBAR, A. et al. Nanocellulose coated woven jute/green epoxy composites: Characterization of mechanical and dynamics mechanical behavior**. Composite Structures**, v. 161, p. 340-349, 2017.

JEBALI, Z. et al. Cellulose nanofibrils (CNFs) from Ammophila arenaria, a natural and fast growing grass plant. **International Journal of Biological Macromolecules**, Guildford, v. 107, Part A, p. 530 – 536, 2018.

KABIR, M. M.; LAU, H. W. K. T.; CARDONA, F. Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: An overview. **Composites: Part B**, Kidlinton, v. 43, p. 2883-2892, 2012.

KALLEL, F. et al. Isolation and structural characterization of cellulose nanocrystals extracted from garlic straw residues**. Industrial Crops and Products**, Amsterdã, v. 87, p. 287-296, 2016.

KHALIL, H. P. S. A. et al. Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 99, p. 649–665, 2014.

KHALIL, H. P. S.; YUSRA, A. F. I. Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 87, p. 963-979, 2012.

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

KOUADRI, I.; SATHA, H. Extraction and characterization of cellulose and cellulose nanofibers from *Citrullus colocynthis seeds.* **Industrial Crops and Products,** Amsterdã, v. 124, P. 787-796, 2018.

KRISHANIA, M.; KUMAR, V.; SANGWAN, R. S. Integrated approach for extraction of xylose, cellulose, lignin and silica from rice straw. **Bioresource Technology,** Essex, v. 1, p. 89-93, 2018.

KUO, P. et al. Nanocellulose composites with enhanced interfacial compatibility and mechanical properties using a hybrid-toughened epoxy matrix. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 177, p. 249-257, 2017.

LAM, N. T. et al. Utilizing cellulose from sugarcane bagasse mixed with poly(vinyl alcohol) for tissue engineering scaffold fabrication. **Industrial Crops and Products**, Amsterdã, v. 100, p. 183 – 197, 2017.

LAMAMING, J. et al. Properties of cellulose nanocrystals from oil palm trunk isolated by total chlorine free method. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 156, p. 409 – 416, 2017.

LEÃO, R.M. et al. Environmental and technical feasibility of cellulose nanocrystalmanufacturing from sugarcane bagasse. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 175, p. 518-529, 2017.

LEITE, A. L. M. P. et al. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from cassava root bagasse and peelings. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 157, p. 962-970, 2017.

LESZCZYŃSKA, A. et al. Thermal stability of cellulose nanocrystals prepared by succinic anhydride assisted hydrolysis. **Thermochimica Acta**, Amsterdã, v. 663, p. 145-156, 2018.

LIMA, L. R. et al. Nanocristais de celulose a partir de celulose bacteriana. **Química Nova**, São Paulo, v. 38, n. 9, p. 1140-1147, 2015.

LIN, X. et al. Enzymatic pulping of lignocellulosic biomass. **Industrial Crops and Products**, Amsterdã, v. 120, p. 16-24, 2018.

LIU, J. et al. On importance of impurities, potential leachables and extractables in algal nanocellulose for biomedical use. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 172, p. 11-19, 2017.

LIU, J. et al. The crown plays an important role in maintaining quality of harvested Pineapple. **Postharvest Biology and Technology**, Amsterdã, v. 124, p. 18-24, 2017.

LIU, Y. et al. Isolation and characterization of microcrystalline cellulose from pomelo peel. International **Journal of Biological Macromolecules**, Guildford, v. 111, p. 717-721, 2018.

LU, H. et al. Morphological, crystalline, thermal and physicochemical properties of cellulose nanocrystals obtained from sweet potato residue. **Food Research International**, Barking, v. 50, n. 1, p. 121–128, 2013.

LUO, Y. et al. The production of furfural directly from hemicellulose in lignocellulosicbiomass: A review. **Catalysis Today**, Amsterdã, v. 319, p. 14-24, 2019.

MAJEED, K. et al. Potential materials for food packaging from nanoclay/natural fibres filled hybrid composites. **Materials & Design**, Surrey, v. 46, p. 391-410, 2013.

MANDAL, A.; CHAKRABARTY, D. Isolation of nanocellulose from waste sugarcane bagasse (SCB) and its characterization**. Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 86, p. 1291-1299, 2011.

MARTELLI-TOSI, M. et al. Soybean straw nanocellulose produced by enzymatic or acid treatment as a reinforcing filler in soy protein isolate films. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 198, p. 61-68, 2018.

MENAS, A. L. et al. Fibrillar vs crystalline nanocellulose pulmonary epithelial cell responses: Cytotoxicity or inflammation? **Chemosphere**, Oxford, v. 171, p. 671-680, 2017.

MENEZES, D. B. et al. Prospecting fungal ligninases using corncob lignocellulosic fractions. **Cellulose**, Amsterdã, v. 24, p. 4355-4365, 2017.

MENG, F. et al. Extration and characterization of cellulose nanofibers and nanocrystals from liquefied banana pseudo-stem residue. **Composites Part B: Engineering**, Kidlinton, v. 160, p. 341-347, 2019.

MOBERG, T. et al. Rheological properties of nanocellulose suspensions: effects of fibril/particle dimensions and surface characteristics. **Cellulose**, Amsterdã, v. 24, p. 2499-2510, 2017.

MOHAIYIDDIN, M. S. et al. Characterization of nanocellulose recovery from *Elaeis guineensis* frond for sustainable development. **Clean Technologies and Environmental Policy**, Berlim, v. 18, p. 2503-2512, 2016.

MORAES, A. S. et al. Caracterização morfológica de nanocristais de celulose por microscopia de força atômica. **Matéria**, Rio de Janeiro, v. 21, n. 2, p. 523-540, 2016.

MORAIS, J. P. S. et al. Extraction and characterization of nanocellulose structures from raw cotton linter. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 91, p. 229 – 235, 2013.

NADUPARAMBATH, S. et al. Isolation and characterisation of cellulose nanocrystals from sago seed shells. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 108, p. 13-20, 2018.

NAKTHONGA, N.; WONGSAGONSUP, R.; AMORNSAKCHAICD, T. Characteristics and potential utilizations of starch from pineapple stem waste. **Industrial Crops and Products**, Amsterdã, v. 105, p. 74-82, 2017.

NECHYPORCHUK, O.; BELGACEM, M. N.; BRAS, J. Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances. **Industrial Crops and Products**, Amsterdã, v. 93, p. 2-25, 2016.

NIAZI, M. B. K. et al. Mechanical, thermal and swelling properties of phosphorylated nanocellulose fibrils/PVA nanocomposite membranes. **Carbohydrate Polymer**, Barking, v. 177, p. 258 – 268, 2017.

NURSYAFIQAH, E. Structure and properties of oil palm-based nanocellulose reinforced chitosan nanocomposite for efficient synthesis of butyl butyrate. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 176, p. 281-292, 2017.

OLIVEIRA, F. B. et al. Production of cellulose nanocrystals from sugarcane bagasse fibers and pith. **Industrial Crops and Products**, Amsterdã, v. 93, p. 48-57, 2016.

OLIVEIRA, J. C. et al. Avaliação térmica e espectroscopia da celulose, hemicelulose e lignina extraídas da fibra de Licuri (Syagrus Coronata). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 21., 2014, Cuiabá. 2014. **Anais...** Cuiabá, 2014. p. 2294-2301.

OLIVEIRA, M. et al. Isotermas de dessorção da coroa do abacaxi**. Tecnologia & Ciência Agropecuária**, v. 3, n.1, p. 47 – 52, fev. 2009.

PALOMERO, C. R. et al. Fluorescent nanocellulosic hydrogels based on graphene quantum dots for sensing laccase. **Analytica Himica Acta**, Amsterdã, v. 974, p. 93-99, 2017.

PARK, S. et al. Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulose performance**. Biotechnology for Biofuels**. Amsterdã, v. 3, n.10, 2010.

PEREIRA, F. V. et al. Bionanocompósitos preparados por incorporação de nanocristais de celulose em polímeros biodegradáveis por meio de evaporação de solvente, automontagem ou eletrofiação. **Química Nova**, São Paulo, v. 37, n. 7, p. 1209-1219, 2014.

PEREIRA, P. H. F et al. Pectin extraction from pomegranate peels with citric acid. **International Journal of Biological Macromolecules**, Guildford, v. 88, p. 373-379, 2016.

PHANTHONG, P. et al. Effect of ball milling on the production of nanocellulose using mild acid hydrolysis method**. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, Boston, v. 60, p. 617 – 622, 2016.

PHANTHONG, P. et al. Nanocellulose: Extraction and application. **Carbon Resources Conversion**, Amsterdã, v. 1, p. 32-43, 2018.

RAMESH, M.; PALANIKUMAR, K.; REDDY, K. H. Plant fibre based bio-composites: Sustainable and renewable green materials. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 79, p. 558-584, 2017.

REDDY, K. O. et al. Extraction and characterization of cellulose single fibers from native african napier grass. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 188, p. 85-91, 2018.

ROSA, M. F. et al. Cellulose nano*whiskers* from coconut husk fibers: effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 81, p. 83-92, 2010.

ROSA, M. L. R. et al. Chlorine-free extraction of cellulose from rice husk and *whisker* isolation. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 87, p.1131– 1138, 2012.

SANJAY, M. R. et al. Characterization and properties of natural fiber polymer composites: A comprehensive review. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdã, v. 172, p. 566-581, 2018.

SANTANA, L. C. **Obtenção e caracterização de compósito de polipropileno reforçado com fibra de palmeira**. 2014. 48f. Trabalho de Graduação (Graduação em Engenharia Química) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2014.

SANTANA, P. N. A. **Estudo de matriz cimentícia reforçada com curauá (*Ananas comosus var. erectifolius*) e submetida à cura em atmosfera com excesso de dióxido de Carbono (CO_2).** 2016. 117 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2016.

SANTOS, F. A. et al. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, São Paulo, v. 35, n. 5, p. 1004-1010, 2012.

SANTOS, R. P. O**. Valorização de biomassa lignocelulósica e de polímero reciclado: materiais preparados a partir da eletrofiação de PET, fibra de sisal e seus componentes majoritários**. 2017. 183 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

SANTOSHA, P. V. C. R. K.; GOWDA, A. S. S. S.; MANIKANTH, V. Effect of fiber loading on thermal properties of banana and pineapple leaf fiber reinforced polyester composites. **Materials today: Proceedings**, Kidlinton, v. 5, p. 5631-5635, 2018.

SATHAWONG, S., SRIDACH, W., TECHATO, K. Lignin: Isolation and preparing the lignin based hydrogel. **Environmental Chemical Engineering**, Amsterdã, v. 6, n. 5, p. 5879-5888, 2018.

SHIMIZU, F. L. et al. Acid, alkali and peroxide pretreatments increase the cellulose accessibility and glucose yield of banana pseudostem. **Industrial Crops and Products**, Amsterdã, v. 115, p. 62-68, 2018.

SILVA, J. et al. Características físico-químicas de abacaxi submetido à tecnologia de radiação ionizante como método de conservação pós-colheita. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 28, n. 1, p. 139-145, jan./mar. 2008.

SILVA, R. et al. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e compósitos. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, p. 661-67, 2009.

SILVESTRIM, R. G. **Desenvolvimento de compósito biodegradável com matriz de poli ácido lático reforçado com fibra vegetal de alta resistência da árvore Embira.** 2018. 81 f. Trabalho de Graduação (Graduação em Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018.

SINGH, M. et al. Surface functionalization of nanofibrillated cellulose extracted from wheat staw: Effect of process parameters. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 150, p. 48 – 56, 2016.

SIQUEIRA, G.; BRAS, J; DUFRESNE, A. Cellulosic Bionanocomposites: A Review of Preparation, Properties and Applications. **Polymers**, Basel, v. 2, p. 728-765, 2010.

SMYTH, M. et al. The effect of hydration on the material and mechanical properties of cellulose nanocrystal-alginate composites. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 179, p. 186-195, 2018.

SONG, L. et al. Water-Induced shape memory effect of nanocellulose papers from sisal cellulose nanofibers with graphene oxide. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 179, p. 110-117, 2018.

SUN, F. et al. Mechanical characteristics of nanocellulose-PEG bionanocomposite wound dressing in wet conditions. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, Oxford, v. 69, p. 377-384, 2017.

TANG, Y. et al. Extraction of cellulose nano-crystals from old corrugated container fiber using phosphoric acid and enzymatic hydrolysis followed by sonication. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 125, p. 360 – 366, 2015.

TEIXEIRA, E. M. et al. Nanofibras de algodão obtidas sob diferentes condições de hidrólise ácida. **Polímeros**, São Carlos, v.4, p. 264-268, 2010.

TEODORO, K. B. R. et al. Whiskers de Fibra de Sisal Obtidos sob Diferentes Condições de Hidrólise Ácida: Efeito do Tempo e da Temperatura de Extração. **Polímeros**, São Carlos, v. 21, nº 4, p. 280-285, 2011.

THEIVASANTHI, T. et al. Synthesis and characterization of cotton fiber-based nanocellulose. **International Journal of Biological Macromolecules**, Guildford, v. 109, p. 832-836, 2018.

TIAN, S.; ZHAO, R.; CHEN, Z. Review of the pretreatment and bioconversion of lignocellulosic biomass from wheat straw materials. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 91, p. 483-489, 2018.

TIBOLLA, H. et al. Cellulose nanofibers produced from banana peel by enzymatic treatment: Study of process conditions. **Industrial Crops and Products**, Amsterdã, v. 95, p. 664 – 674, 2017.

VÄISÄNEN, T. et al. Utilization of agricultural and forest industry waste and residues in natural fiber-polymer composites: A review. **Waste Management**, Elmsford, v. 54, p. 62-73, 2016.

VASQUES, J. C. **Nanocompósito de poli(oxido de etileno) reforçado com nanocristais de celulose extraídos da fibra de Tucum**. 2018. 128 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, Campus de Sorocaba, Sorocaba, 2018.

VEGA-CASTRO, O. et al. Characterization of a polyhydroxyalkanoate obtained from pineapplepeel waste using *Ralsthonia eutropha.* **Journal of Biotechnology**, Amsterdã, v. 231, p. 232-238, 2016.

WANG, Y. et al. Homogeneous isolation of nanocellulose from eucalyptus pulp by high pressure homogenization. **Industrial Crops and Products**, Amsterdã, v. 104, p. 237 – 241, 2017.

WANG, Z. et al. Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from pueraria root residue. **International Journal of Biological Macromolecules**, Guildford. No prelo.

XIE, J. et al. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from bamboousing microwave liquefaction combined with chemical treatment andultrasonication. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 151, p. 725-734, 2016.

YANG, X. et al. Effects of preparation methods on the morphology and properties of nanocellulose (NC) extracted from corn husk. **Industrial Crops and Products**, Amsterdã, v. 109, p. 241-247, 2017.

YE, H. et al. Effects of cellulose, hemicellulose, and lignin on the morphologyand mechanical properties of metakaolin-based geopolymer. **Construction and Building Materials**, Guildford, v. 173, p. 10-16, 2018.

YOUSEFI, H.; AZARI, V.; KHAZAEIAN, A. Direct mechanical production of wood nanofibers from raw wood microparticles with no chemical treatment. **Industrial Crops and Products**, Amsterdã, v. 115, p. 26-31, 2018.

YUAN, W. et al. Alkaline organosolv pretreatment of corn stover for enhancing the enzymatic digestibility. **Bioresource Technology**, Essex, v. 265, p. 464-470, 2018.

ZANG, S. et al. Novel nanocellulose/conducting polymer composite nanorod films with improved electrochromic performances. **Materials Letters**, Amsterdã, v. 202, p. 127-130, 2017.

ZHAO, Y. et al. Fabrication and characteristics of cellulose nanofibril films from coconut palm petiole prepared by different mechanical processing. **Industrial Crops and Products**, Amsterdã, v. 65, p. 96 - 101, 2015a.