

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA

JULIANA VERA SILVA

**Extração e caracterização de
nanocelulose a partir do pseudocaule de bananeira**

São Paulo

2018

JULIANA VERA SILVA

**Extração e caracterização de
nanocelulose a partir do pseudocaule de bananeira**

São Paulo

2018

JULIANA VERA SILVA

**Extração e caracterização de
nanocelulose a partir do pseudocaule de bananeira**

Trabalho de Formatura

Trabalho de formatura apresentado à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de
Materiais

Orientadora: Prof. Dra. Ticiane Sanches
Valera

São Paulo
Dezembro de 2018

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

TF-2018

Si. 88 e

H-2018 AD

2925757

DEDALUS - Acervo - EPMT



31800009350

Catálogo-na-publicação

Silva, Juliana Vera

Extração e caracterização de nanocelulose a partir do pseudocaule de bananeira / J. V. Silva -- São Paulo, 2018.

63 p.

Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Celulose 2. Nanofibras 3.Banana I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, minha irmã e meus avós pelo apoio ao longo desses anos, por acreditarem em mim mesmo quando nem eu mesmo acreditava.

Agradeço também ao time de futebol de salão feminino da Poli USP pelo companheirismo, amizade, paciência, risadas, momentos maravilhosos e apoio durante todos os anos da graduação. Meus anos de POLI não seriam os mesmos sem vocês, vocês estarão para sempre no meu coração !

À Prof.^a Dra. Ticiane Sanchez Valera por ter me orientado, ajudado e guiado ao longo de todo trabalho. Obrigada pela paciência, pelos ensinamentos, pelas aulas maravilhosas e por ter aceitado orientar esta pessoa teimosa.

À Pamela Garcia por ter me co-orientado neste trabalho. Por todo o apoio, ensinamento, revisão de textos e auxílio que precisei para terminar este projeto, não teria conseguido sem você.

Agradeço ao Pedro Lins por ter me apresentado este projeto e ter me mostrado o caminho a ser seguido. E aos meus colegas do laboratório de polímeros, Carla, Kleber, Éder e Carlotta, que compartilharam seus conhecimentos comigo.

Ao Veríssimo e Daniel pelas belíssimas imagens do MEV.

À Katia pela paciência e disposição para realizar os FTIR.

Ao técnico Adão, Faculdade de Medicina da USP, pelas imagens de MET.

Por fim, agradeço a todos os professores do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo por terem contribuído com a minha formação profissional.

RESUMO

O crescimento de uma consciência socioambiental, a preocupação com os recursos fósseis finitos, as regulamentações governamentais que limitam o consumo de plásticos e a tendência à redução de emissão de gases do efeito estufa, têm levado à busca por materiais mais sustentáveis, que são inteiramente provenientes de fontes renováveis e podem ou não ser biodegradáveis. Neste contexto, as fibras naturais são uma alternativa de um material "verde"; ecologicamente correto, sustentável e biodegradável. A partir das fibras vegetais é possível obter a nanocelulose, a qual tem atraído enorme interesse científico, uma vez que possuem propriedades mecânicas, como módulo de elasticidade e resistência à tração, semelhantes às de várias fibras sintéticas utilizadas na fabricação de compósitos. No presente trabalho foi desenvolvido e avaliado um método para a obtenção da nanocelulose, extraída do pseudocaule de bananeira. As principais etapas da metodologia aplicada consistem no pré-tratamento químico da fibra virgem de bananeira e moagem em moinho de bolas, para a obtenção da nanocelulose. O produto final obtido foi caracterizado por análises de microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão, espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho com transformata de Fourier e difração de raios X. Os resultados indicaram que as nanoestruturas obtidas por moagem em moinho de bolas podem ser denominadas de microfibras de celulose. São formadas por uma rede de microfibrilas entrelaçadas, com estrutura cristalina da celulose I_β. Possuem razão de aspecto elevada, com diâmetro médio entre 1-100 nm e comprimento em escala micrométrica.

Palavras-chaves: Pseudocaule de bananeira. Celulose. Nanocelulose. Microfibras de celulose.

ABSTRACT

The growth of a socioenvironmental awareness, concern with finite fossil resources, government regulations that limit the consumption of plastics and the tendency to reduce the emission of greenhouse gases, have led to the search for more sustainable materials. Which come entirely from renewable sources and may or may not be biodegradable. In this context, natural fibers are an alternative to a "green" material; ecologically correct, sustainable and biodegradable. From natural fibers it is possible to obtain nanocellulose, which has attracted enormous scientific interest, since it has mechanical properties, such as modulus of elasticity and tensile strength, similar to those of several synthetic fibers used in the manufacture of composites. In the present work a method for obtaining the nanocellulose from the banana pseudostem was developed and evaluated. The main steps of the methodology applied are the chemical pre-treatment of virgin banana fiber and ball milling to obtain nanocellulose. The final product was characterized by scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, infrared absorption spectroscopy with Fourier transform and X-ray diffraction. The results indicated that the nanostructures obtained by ball milling can be known as cellulose microfibrils. They are formed by a network of tangled microfibrils, with a crystal structure of cellulose I β . They have a high aspect ratio, with an average diameter between 1-100 nm and micrometric scale length.

Keywords: Banana pseudostem. Cellulose. Nanocellulose. Cellulose Microfibre. Banana.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1: GRÁFICO OBTIDO COM AUXILIO DO SOFTWARE CES EDUPACK 2016 COMPARANDO RESISTÊNCIA À TRAÇÃO/DENSIDADE POR PREÇO EM BRL/KG DE FIBRAS NATURAIS E SINTÉTICAS.	19
FIGURA 2: GRÁFICO OBTIDO COM AUXILIO DO SOFTWARE CES EDUPACK 2016 COMPARANDO MÓDULO DE YOUNG/ DENSIDADE POR PREÇO EM BRL DE FIBRAS NATURAIS E SINTÉTICAS.	19
FIGURA 3: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS FIBRAS NATURAIS MAIS COMUNS E SUAS RESPECTIVAS CLASSIFICAÇÕES. ADAPTADO DE [1].	20
FIGURA 4: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA HIERÁRQUICA DA FIBRA VEGETAL E SEUS PRINCIPAIS COMPONENTES (CELULOSE, LIGNINA, HEMICELULOSE). ADAPTADO A PARTIR DO SLIDE DE AULA PMT3100.	20
FIGURA 5: ESQUEMA DA ESTRUTURADA SIMPLIFICADA DA LIGNINA (ADLER 1977) [17].	21
FIGURA 6: REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA HIERÁRQUICA DA PAREDE CELULAR VEGETAL NA QUAL SÃO DESTACADAS A PAREDE CELULAR PRIMÁRIA E SECUNDÁRIA. ADAPTADO DE [18].	22
FIGURA 7: REPRESENTAÇÃO DE DUAS MOLÉCULAS DE CELULOSE. EM DESTAQUE ESTÁ A UNIDADE DE REPETIÇÃO POLIMÉRICA CHAMADA DE CELOBIOSE, ONDE OS VALORES DE N VARIAM ENTRE 10 000 E 15 000. EM ROXO À ESQUERDA ESTÁ REPRESENTADA A EXTREMIDADE NÃO REDUTORA E EM VERDE À DIREITA A EXTREMIDADE REDUTORA [26].	25
FIGURA 8: REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO ORDENAMENTO DE UMA CELULOSE SÓLIDA. A IMAGEM MOSTRA AS DIFERENTES REGIÕES (AMORFAS E CRISTALINAS). ADAPTADO DE [12].	25
FIGURA 9: CÉLULA CRISTALINA DA CELULOSE NATIVA. ESTÃO APRESENTADAS NESTA IMAGEM DUAS MOLÉCULAS DE CELULOSE ORIENTADAS NO SENTIDO CONTRARIO DA CADEIA DE CELULOSE NA POSIÇÃO CENTRAL DA CÉLULA UNITÁRIA. MODELO DE ACORDO COM MEYER, MARK E MISCH [17].	26
FIGURA 10: CURVAS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X PARA OS DIFERENTES POLIMORFISMO DA CELULOSE (I,II,III,IV) [27].	27
FIGURA 11: TRANSFORMAÇÃO DA CELULOSE NATIVA NOS DIVERSOS POLIMORFISMOS DA CELULOSE [16].	28
FIGURA 12: MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MEIO DO MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE TRANSMISSÃO (TEM): A)MFC B)NFC E C)NCC [12].	30
FIGURA 13: ESQUEMÁTICA DA FABRICAÇÃO DE NANOFIBRAS DE CELULOSE A PARTIR DO MÉTODO DE MOAGEM POR MOINHO DE BOLAS [13].	35
FIGURA 14: A) PSEUDOCAULE DE BANANEIRA CORTADO EM PEDAÇOS PEQUENOS, DE APROXIMADAMENTE 5X5 CM. B) PSEUDOCAULE DE BANANEIRA APÓS SECAGEM NA ESTUFA A 60°C, POR 4 DIAS.	36
FIGURA 15: PÓ DE BANANEIRA OBTIDO APÓS A MOAGEM DAS FIBRAS VEGETAIS SECAS, EM MOINHO DE FACAS.	36
FIGURA 16: AMOSTRA DE NANOCELULOSE COMERCIAL. A) SOLUÇÃO DE NANOCELULOSE EM GEL B) NANOCELULOSE COM 10% DE UMIDADE.	37
FIGURA 17: FLUXOGRAMA DOS TRATAMENTOS APLICADOS AO PÓ DE BANANEIRA ATÉ A OBTENÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE CELULOSE.	38
FIGURA 18: A) MONTAGEM DO EQUIPAMENTO SOXHLET EMPREGADO NA ETAPA DE LAVAGEM. A SETA VERMELHA INDICA O BALÃO VOLUMÉTRICA E A SETA AZUL	

INDICA A CÂMERA DE EXTRAÇÃO B) FOTOGRAFIA DO PÓ DE BANANEIRA EMBRULHADA EM PAPEL FILTRO	39
FIGURA 19: MUDANÇA DA COLORAÇÃO DA ÁGUA RESIDUAL DO PROCESSO DE FILTRAÇÃO DAS FIBRAS.	40
FIGURA 20: POLPA DE CELULOSE OBTIDA APÓS O TRATAMENTO ALCALINO.....	40
FIGURA 21: POLPA DE CELULOSE OBTIDA AO FINAL DO PRÉ-TRATAMENTO DAS FIBRAS.....	41
FIGURA 22: RECIPIENTE DE TEFLON E BOLAS DE ZIRCÔNIA EMPREGADAS NA MOAGEM.	42
FIGURA 23: MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA PARA AS AMOSTRAS: A)FV B)FBA C)NC0,5 D) NC1 E) NC2 F) NCSUZ, COM AUMENTO DE 500X.	46
FIGURA 24: MICROGRAFIAS PARA AS AMOSTRAS: A) NC0,5, B) NC1, C)NC2 E D)NCSUZ COM 50 000X DE AUMENTO	47
FIGURA 25: MICROGRAFIAS PARA AS AMOSTRAS: A) NC2 B)NCSUZ PARA UM AUMENTO DE 5 000X.....	48
FIGURA 26: MICROGRAFIA DA AMOSTRA NC0,5, NA QUAL É POSSÍVEL OBSERVAR UMA NANOPARTÍCULA ISOLADA. À DIREITA, O GRÁFICO DA DISTRIBUIÇÃO DE FREQUÊNCIA DOS DIÂMETROS DAS FIBRILAS ENCONTRADAS NA AMOSTRA NC0,5.....	49
FIGURA 27: MICROGRAFIA DA AMOSTRA NC1, NA QUAL É POSSÍVEL OBSERVAR A REDE FORMADA PELAS FIBRILAS DE CELULOSE. À DIREITA, O GRÁFICO DA DISTRIBUIÇÃO DE FREQUÊNCIA DOS DIÂMETROS DAS FIBRILAS ENCONTRADAS NA AMOSTRA NC1.	49
FIGURA 28: MICROGRAFIA DA AMOSTRA NC2, NA QUAL É POSSÍVEL OBSERVAR A REDE FORMADA PELAS FIBRILAS DE CELULOSE. À DIREITA, O GRÁFICO DA DISTRIBUIÇÃO DE FREQUÊNCIA DOS DIÂMETROS DAS FIBRILAS ENCONTRADAS NA AMOSTRA NC2.	50
FIGURA 29: CURVAS OBTIDAS POR FTIR PARA AS AMOSTRAS: FV ,FVA,FB,FBA, NCSUZ.....	51
FIGURA 30: CURVAS DE FTIR COM COMPRIMENTO DE ONDA VARIANDO ENTRE 550CM- 1 ATÉ 1800 CM-1 PARA AS AMOSTRAS: FV, FVA, FB, FBA, NCSUZ.	52
FIGURA 31: CURVAS DE DRX PARA AS AMOSTRAS DE FIBRA VIRGEM (FVA) E NANOCELULOSE (NC0,5, NC1, NC2, NCSUZ).....	54
FIGURA 32: CURVAS DE DRX PARA AS AMOSTRAS DE FIBRA VIRGEM (FVA) E NANOCELULOSE (NC0,5, NC1, NC2, NCSUZ).EM DESTAQUE OS PICOS REFERENTES AO ARTEFATO OCORRIDO DEVIDO A INTERAÇÃO DOS RAIOS X COM A MASSA PLÁSTICA E OS PICOS REFERENTES AO CARBETO DE TUNGSTÊNIO (WC).	54
FIGURA 33: ESTRUTURA DE UMA MOLÉCULA DE CELULOSE, NA QUAL ESTÁ DESTACADA EM VERMELHO A LIGAÇÃO B-1,4-GLICOSÍDICA E EM AZUL O ANEL DE PIRANOSE. ADAPTADO DE [31].	63
FIGURA 34: ESTRUTURA SIMPLIFICADA DA MOLÉCULA DE LIGNINA, NA QUAL ESTÁ DESTACADA EM VERMELHO O ANEL GUAIACILA E EM AMARELO OS ANÉIS AROMÁTICOS [17].	63

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: COMPARAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E PORCENTAGEM DE CELULOSE PRESENTE EM DIFERENTES FIBRAS VEGETAIS E SINTÉTICAS.	23
TABELA 2: PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DA FIBRA DE BANANEIRA.	24
TABELA 3: RESUMO DAS DIFERENTES CATEGORIAS DE CLASSIFICAÇÃO DE NANOCELULOSE. ADAPTADO DE [27].	29
TABELA 4: RESUMO DAS SIGLAS UTILIZADAS PARA DESCREVER AS AMOSTRAS CARACTERIZADAS.	42
TABELA 5: RESUMO DAS DIMENSÕES DAS AMOSTRAS NC0,5, NC1 E NC2	50
TABELA 6: RESUMO DAS PRINCIPAIS BANDAS DE ABSORÇÃO PRESENTES NOS ESPECTROS OBTIDOS POR FTIR DAS AMOSTRAS: FV ,FVA,FB,FBA, NCSUZ	53
TABELA 7: ÁREA TOTAL DOS PICOS REFERENTES AOS PLANOS (101) E (002) (I_{TOTAL}) , ÁREA CRISTALINA PARA OS MESMOS PICOS ($I_{CRISTALINO}$) E O ÍNDICE DE CRISTALINIDADE CALCULADO PARA AS AMOSTRAS FVA, NC0,5, NC1, NC2 E NCSUZ.....	55

LISTA DE SIGLAS

MFA	Ângulo de microfibrila
NC	Nanocelulose
MFCs	Microfibras de celulose
NFCs	Nanofibras de celulose
NCCs	Nanocristais de celulose
NWCs	Nanowhiskers de celulose
BC	Celulose bacteriana
RA	Razão de aspecto
FV	Fibra virgem de bananeira
FVA	Pó de bananeira após a etapa de lavagem com acetona
FB	Polpa de celulose pré-tratada que não passou pela etapa de lavagem com acetona
NC0,5	Nanocelulose obtida após 1/2 hora de moagem
NC1	Nanocelulose obtida após 1 hora de moagem
NC2	Nanocelulose obtida após 2 horas de moagem
NCSuz	Nanocelulose comercial da Suzano S.A.
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
FTIR	Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho com transformata de Fourier
DRX	Difração de raios X

LISTA DE SÍMBOLOS

$(C_6H_{10}O_5)_n$	β -1,4-poliacetal celobiose
C_3H_6O	Acetona
$NaClO_2$	Clorito de sódio
$NaOH$	Hidróxido de sódio
KOH	Hidróxido de potássio
$LiOH$	Hidróxido de lítio
NH_3	Amônia
E_A	Módulo de Young axial
E_t	Módulo de Young transversal

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	15
2. OBJETIVO	17
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1. Fibras naturais	18
3.1.1. Fibra de Bananeira	22
3.2. Celulose	24
3.3. Nanocelulose (NC).....	28
3.3.1. Classificação de nanopartículas de celulose	28
3.3.1.1. Microfibra de celulose (MFC).....	29
3.3.1.2. Nanofibra de celulose (NFC)	29
3.3.1.3. Nanocristais de Celulose (NCCs)	29
3.3.2. Propriedades das Nanopartículas de Celulose.....	30
3.3.3. Obtenção de Nanocelulose.....	31
3.3.3.1. Pré-tratamento químico	32
3.3.3.2. Processo de obtenção de nanocelulose por meio químico	33
3.3.3.3. Processo de obtenção de nanocelulose por meio de método mecânico	33
3.3.3.3.1. Obtenção de nanocelulose utilizando a moagem em moinho de bolas (<i>ball Milling</i>)	34
4. MATERIAS E MÉTODOS	36
4.1. Materiais	36
4.2. Método de obtenção da nanocelulose	37
4.2.1. Pré-tratamento	38
4.2.1.1. Lavagem	38
4.2.1.2. Tratamento Alcalino	39
4.2.1.3. Branqueamento	40
4.2.2. Método de moagem por moinho de bolas (<i>Ball Milling</i>).....	41
4.3. Caracterização	42
4.3.1. Nomenclatura das amostras	42
4.3.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	42

4.3.4 Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho com transformata de Fourier (FTIR)	43
4.3.5 Difração de raios X (DRX)	44
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
5.3 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)	45
5.6 Difração de raios X (DRX)	53
6 CONCLUSÕES	57

1. INTRODUÇÃO

O crescimento de uma consciência socioambiental, a preocupação com os recursos fósseis finitos, as regulamentações governamentais que limitam o consumo de plásticos e a tendência à redução de emissão de gases do efeito estufa como dióxido de carbono, tem levado à busca pelo desenvolvimento de “materiais verdes”. Tais materiais são considerados sustentáveis, uma vez que são inteiramente provenientes de fontes renováveis e podem ou não ser biodegradáveis [1].

Neste aspecto, as fibras naturais são uma alternativa de um material “verde”; ecologicamente correto, sustentável e biodegradável [1]. As fibras naturais são encontradas em abundância na natureza. Muitas delas podem ser obtidas a partir de resíduos agrícolas, provindos da produção de alimentos. Muitos destes resíduos agrícolas são mal aproveitados, sendo pouco utilizados em alimentos para animais ou na produção de combustíveis domésticos, mas em sua maioria apenas queimados gerando poluição ambiental [2]. O aproveitamento destes recursos, com baixo custo, para criação de produtos com aplicação industrial é uma alternativa ao descarte, ao mesmo tempo que é possível adicionar valor à economia agrícola [2].

Segundo M. Ramesh *et al.*, estima-se que até 2020, 28% do mercado de matérias para reforço sejam provenientes de recursos naturais [1]. Os possíveis campos de aplicações para fibras naturais são embalagens, construção civil, indústria automotiva, indústria aeroespacial, eletrônicos, dentre outros. Na indústria automobilística é possível obter uma redução em até 30% do peso de um carro pela substituição de fibras de vidro por fibras naturais, mantendo as mesmas propriedades mecânicas. Além disso, as habilidades de absorção de sons, vibrações, impacto e isolamento térmico das fibras naturais são de grande interesse para a aplicação na indústria automotiva [3,4].

A banana é uma das culturas mais antigas a serem cultivadas, e sua família é original do sudeste asiático [1,5]. Segundo a EMBRAPA, em 2014, a produção mundial de banana foi de 144.130.151 toneladas, sendo os principais produtores Índia, com 26% da produção mundial, China com 10,3%, Filipinas com 7,7% e o Brasil com 6,1%. No Brasil, em 2015, a produção de banana foi de 6.844.461 toneladas e a área cultivada foi de 475.976 hectares. Os principais estados produtores são: em primeiro lugar a Bahia, com 15,6% da produção brasileira; São

Paulo em segundo com 14,6%; seguidos por Minas Gerais com 11,2%; e Santa Catarina com 10,37% [6].

O cultivo de bananas é responsável por gerar grandes quantidades de resíduos orgânicos [7]. A quantidade de resíduos gerado pela plantação de bananas é aproximadamente 220 toneladas por hectare plantado, isto pois, os subprodutos produzidos por uma única bananeira são aproximadamente 80% da massa total da planta [5,8].

A possibilidade de reutilizar o resíduo orgânico, proveniente da plantação de bananeiras, como matéria-prima para produção de fibras vegetais, agregaria valor ao resíduo e melhoraria o aspecto econômico agrícola. Cabe ressaltar que, a fibra proveniente do caule da bananeira é uma das fibras vegetais de árvores frutíferas com a maior porcentagem de celulose, além de possuir uma baixa porcentagem de lignina (63-64% de celulose e 5% de lignina) [4,9].

Nas últimas décadas, o avanço nos estudos sobre a celulose permitiu o isolamento de nanopartículas de celulose, que naturalmente estão conectas fortemente pelas ligações de hidrogênio na fibra de celulose nativa. O crescente interesse na utilização e produção de nanocelulose (NC) deve-se aos efeitos que são induzidos quando a mesma encontra-se em escala nanométrica [8].

A nanocelulose possui propriedades semelhantes à celulose nativa, tais como sua biodegradabilidade, biocompatibilidade e não toxicidade. Devido a suas excepcionais características, a NC possui diversos campos de aplicação. Na biomedicina; pode ser empregada na fabricação de implantes biomédicos, filmes, membranas para o transporte de drogas e/ou materiais de barreira e tecidos para cobertura ou substituição da pele. Além disso, as nanopartículas de celulose também podem ser utilizadas nos setores de eletroeletrônicos e em compósitos, por melhorar as propriedades mecânicas, dielétricas e térmicas do produto final [8,10].

A etapa de obtenção da nanocelulose consiste no ataque da parte amorfa da estrutura celulósica, sem que a parte cristalina seja atacada. As partículas de nanocelulose obtidas podem variar de forma, e assim de nomenclatura, conforme o tipo de processo de obtenção utilizado. Os processos mais comumente encontrados na literatura são o mecânico, o enzimático e por hidrólise ácida. O processo enzimático é realizado através de enzimas da classe celulase, que atuam sinergicamente na hidrólise da celulose. Entretanto, o alto custo do processo de

produção inviabiliza sua utilização para a produção comercial e industrial de nanocelulose [11]

O processo mais utilizado para a obtenção de nanocelulose é a hidrólise ácida. O procedimento envolve um processo de desestruturação da estrutura celulósica, induzida por um ácido, e resulta na quebra da estrutura hierárquica dos conjuntos de fibrilas em nanopartículas de celulose. Um dos problemas durante o processo, para produção industrial de nanocelulose, é o grande consumo de ácido [12].

Os processos mecânicos podem ser realizados através de homogeneizadores de alta pressão, moinhos, refinadores ou mesmo por tratamentos de ultrassom de alta intensidade. Em geral, estes processos de produção de alto cisalhamento provocam clivagem transversal ao longo do eixo longitudinal da estrutura microfibrilar da celulose, resultando na extração de microfibras ou nanofibras de celulose. Possuem como grande vantagem não utilizarem grandes volumes de solventes orgânicos [1].

Nesse contexto, foi proposto no presente trabalho estudar um método simples, via processos mecânicos, de obtenção de nanocelulose. Optou-se pelo uso de um resíduo orgânico, o pseudocaule da bananeira, como matéria prima para extração de celulose. Como método de obtenção de nanocelulose utilizou-se o refino mecânico via moinho de bolas, por não envolver o uso de grande quantidade de ácido e ser um método já bastante utilizado na área de refino de pós [13].

2. OBJETIVO

O presente trabalho teve como objetivos a obtenção e caracterização de nanocelulose extraída a partir do pseudocaule de bananeira. O trabalho foi dividido em quatro principais partes, com os seguintes objetivos específicos:

- Utilizar como matéria prima para nanocelulose um resíduo orgânico gerado em grande volume no estado de São Paulo, o pseudocaule da bananeira;
- Estudar um método mecânico simples para a obtenção de nanocelulose;
- Caracterizar e classificar a morfologia dos materiais obtidos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Fibras naturais

Registros históricos de 6.500 a.C. mostram o uso de linho e cânhamo como reforço em cerâmicas, palha e capim. Estes também foram empregadas pelos egípcios como fibras de reforço em lamas e argilas de modo a criar tijolos utilizados na construção civil a 3000 anos atrás [14]. A literatura atual tem mostrado que as fibras naturais podem ser uma excelente opção como carga de reforço em compósitos poliméricos [1,7]. Devido a sua baixa densidade, baixo custo e excelentes propriedades mecânicas, as fibras naturais podem substituir fibras sintéticas, tais como fibras de vidro e carbono [1].

A Figura 1 mostra o gráfico obtido com o auxílio do software CES EduPack, 2016 [15] no qual é comparado a resistência à tração específica [$\text{Mpa}/(\text{Kg}/\text{m}^3)$] com o preço em BRL/Kg para fibras naturais e sintéticas. Já a Figura 2, também obtida a partir do software CES EduPack [15], mostra a comparação entre o módulo de elasticidade específico [$\text{GPa}/(\text{Kg}/\text{m}^3)$] com o preço em BRL/Kg para fibras naturais e sintéticas. As fibras e particulados sintéticos em geral possuem maiores resistência à tração específica e módulo de elasticidade específico, contudo com preços mais elevados. As fibras naturais são portanto uma alternativa de baixo custo com propriedades mecânicas semelhantes, por isso que podem ser utilizadas como substitutas as fibras sintéticas em aplicações de reforço em compósitos.

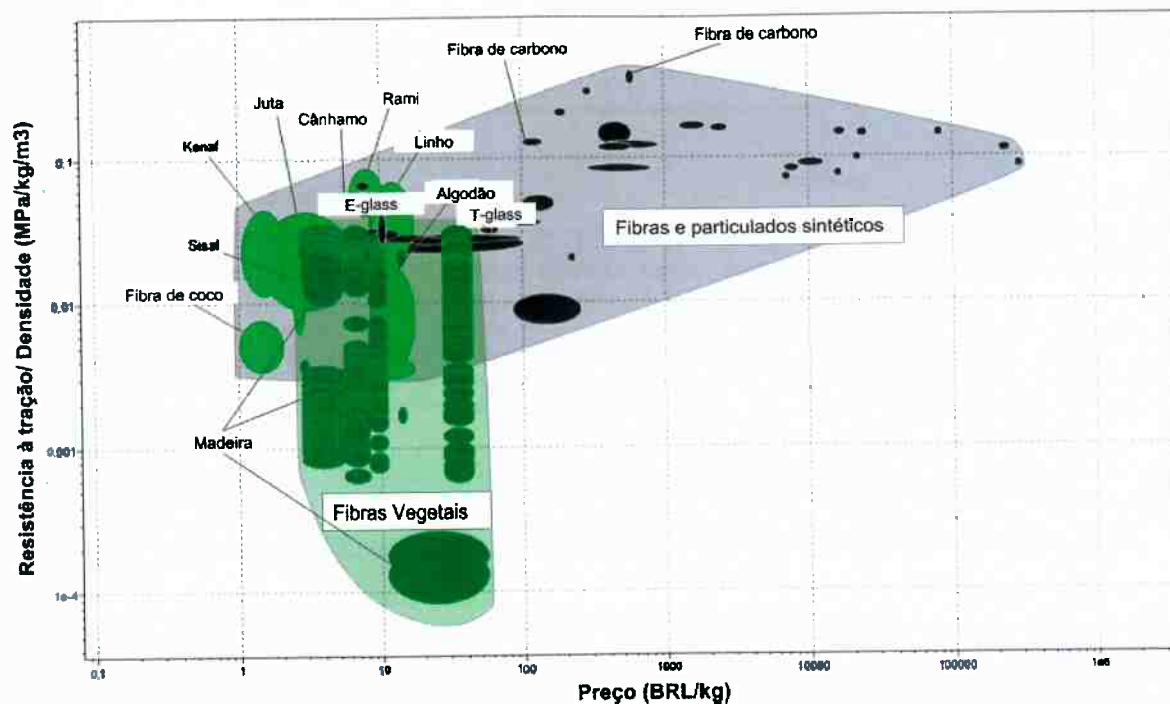


Figura 1: Gráfico obtido com auxílio do software CES EduPack 2016 comparando resistência à tração/densidade por preço em BRL/Kg de fibras naturais e sintéticas.

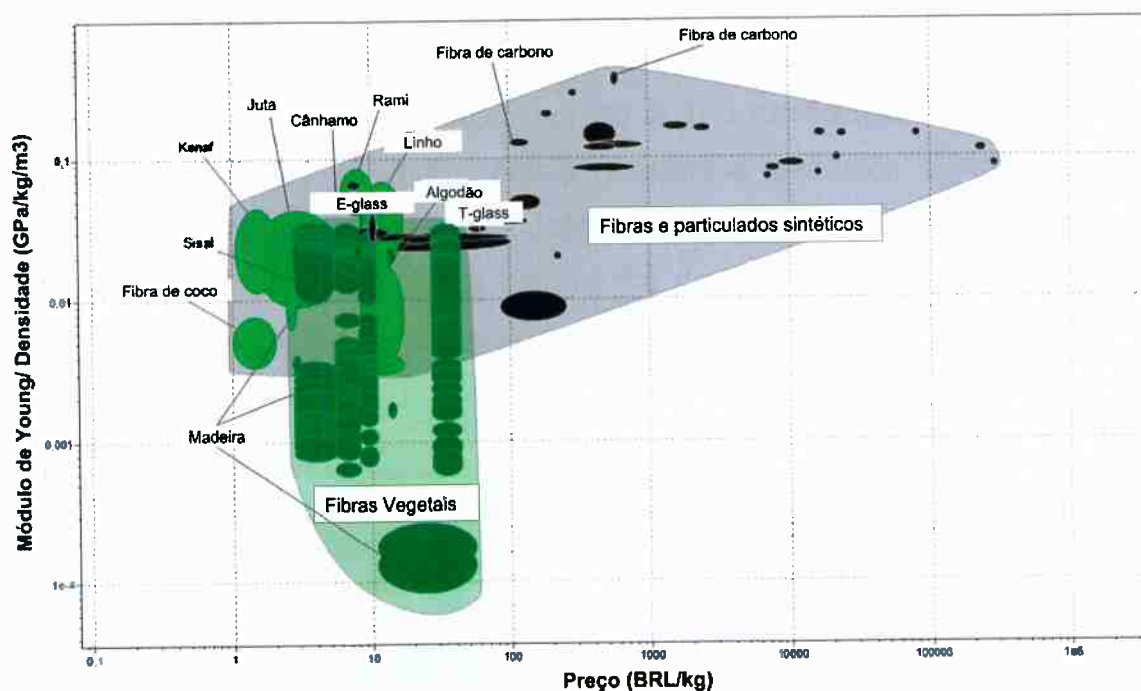


Figura 2: Gráfico obtido com auxílio do software CES EduPack 2016 comparando módulo de Young/densidade por preço em BRL de fibras naturais e sintéticas.

As fibras vegetais podem ser obtidas de várias partes da planta, sendo classificadas dependendo da região da planta em que foi extraída, tais como: folhas, sementes, frutas e tronco. A região do tronco inclui o núcleo e a casca da planta [2]. A Figura 3 mostra as fibras naturais mais comuns e suas respectivas classificações.

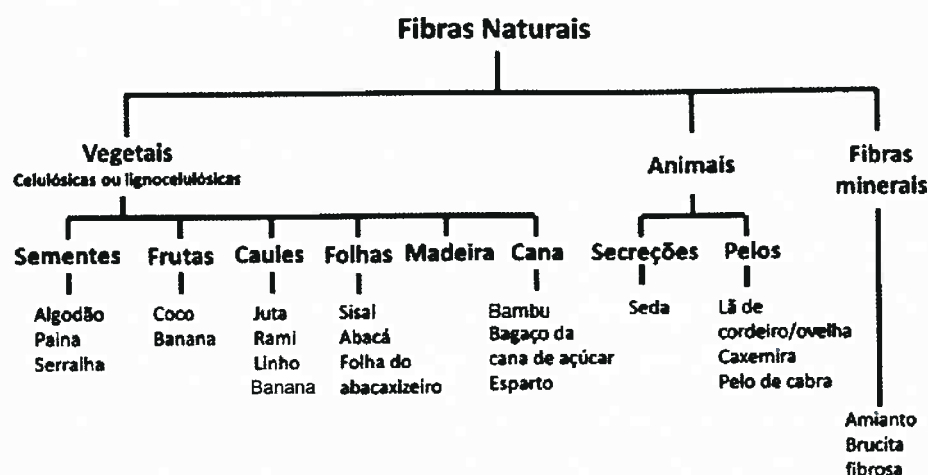


Figura 3: Representação esquemática das fibras naturais mais comuns e suas respectivas classificações. Adaptado de [1].

Os principais componentes das fibras vegetais são: celulose, hemicelulose, lignina, pectinas e ceras. As fibras estão ordenadas em uma estrutura hierárquica, em que as paredes celulares são compostas por microfibrilas de celulose semicristalina altamente ordenadas com um diâmetro de aproximadamente 10 a 30nm. Cada microfibrila é composta por 30 a 100 moléculas de celulose, sendo estas responsáveis por conferir à planta resistência mecânica. Estas microfibrilas estão inseridas em uma matriz de hemicelulose-lignina [2,16]. A Figura 4 mostra um esquema simplificado da estrutura hierárquica da fibra vegetal a partir da parede celular e seus principais componentes.

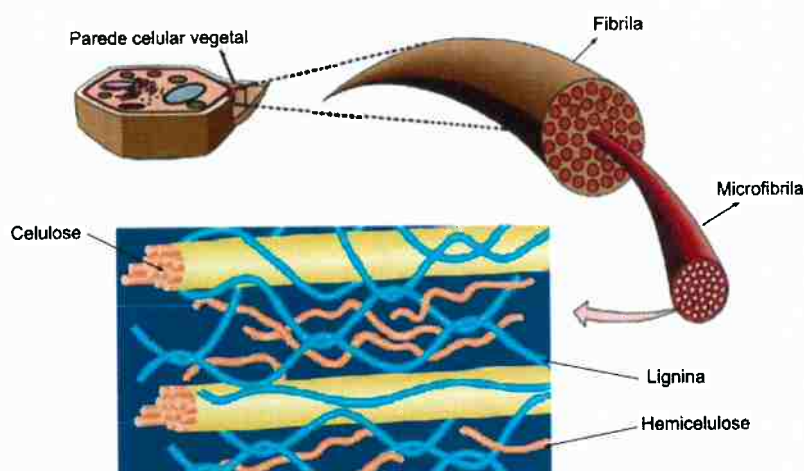


Figura 4: Representação esquemática da estrutura hierárquica da fibra vegetal e seus principais componentes (celulose, lignina, hemicelulose). Adaptado a partir do slide de aula PMT3100.

A hemicelulose é um polímero de baixa massa molar, com baixo grau de cristalinidade e estrutura hidrofílica, chamado de polissacarídeo. A composição da hemicelulose pode variar entre as diferentes espécimes de plantas. Este componente permanece associado a celulose mesmo após a remoção da lignina durante os tratamentos químicos da fibra vegetal. Entretanto, pode-se destacar três principais diferenças entre a hemicelulose e a celulose : 1) a hemicelulose é composta por diferentes unidades de açúcares enquanto a celulose apresenta apenas uma; 2) a estrutura da cadeia da hemicelulose é ramificada, quanto da celulose é estritamente linear; 3) o grau de polimerização da celulose é 10-100 maior do que da hemicelulose [2,16,17].

O componente lignina é um hidrocarboneto altamente complexo, amorfo e hidrofóbico. Nas plantas sua principal função é conferir resistência mecânica. A quantidade de lignina presente nas fibras vegetais varia de entre as diferentes espécies de plantas. Este componente é considerada um polímero termoplástico no qual sua temperatura de transição vítrea é entorno de 90° C e sua temperatura de degradação em 170°C. Esse componente não sofre hidrólise em meio ácido, mas é solúvel em meios alcalinos [2,16,17]. A Figura 5 mostra a molécula simplificada da lignina de acordo com Adler 1977.

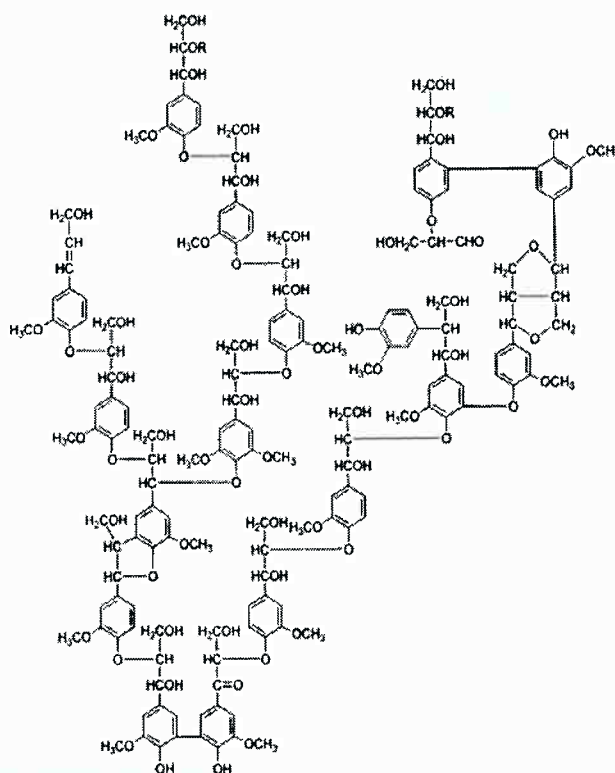


Figura 5: Esquema da estruturada simplificada da lignina (Adler 1977) [17].

As paredes celulares das fibras vegetais, compostas por materiais celulósicos, são divididas em duas camadas: primárias e secundárias. As paredes primárias são compostas por redes irregulares de microfibrilas que apresentam um alto grau de compactação. As paredes secundárias, por sua vez, são formadas por três camadas: S1, S2 e S3. A camada S2 é a mais grossa e a mais importante em relação a sua influência nas propriedades mecânicas da fibra. Nesta camada, as microfibrilas estão orientadas em um ângulo, chamado de ângulo de microfibrila (MFA), em relação ao eixo de rotação da fibra. A Figura 6 mostra a estrutura hierárquica da parede vegetal secundária [2].

A literatura mostra que as propriedades mecânicas das fibras naturais dependem diretamente da sua composição (variação da quantidade de celulose, lignina e hemicelulose), da orientação do ângulo das microfibrila na camada S2 (MFA), do grau de polimerização e da cristalinidade da celulose [17]. As fibras com maiores porcentagens de celulose, grau de polimerização e menores MFA possuem maior tenacidade à fratura e módulo de Young [1,2].

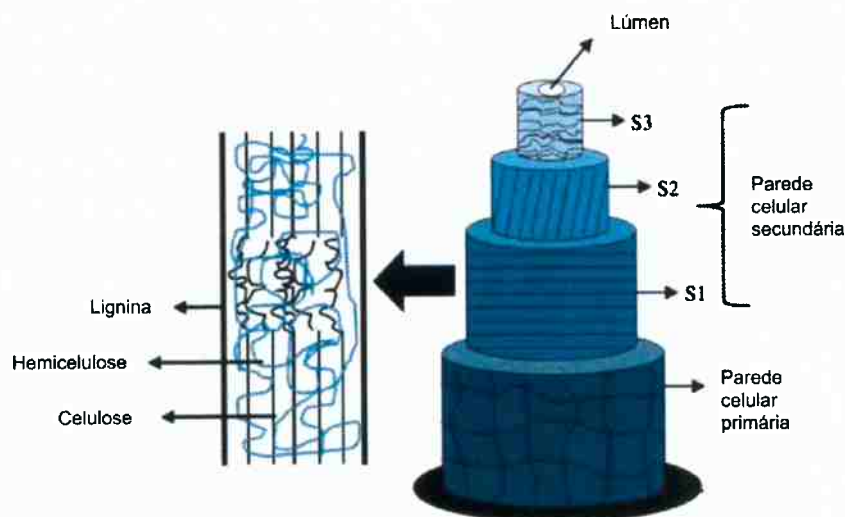


Figura 6: Representação da estrutura hierárquica da parede celular vegetal na qual são destacadas a parede celular primária e secundária. Adaptado de [18].

3.1.1. Fibra de Bananeira

Segundo Leão et al. [7] o cultivo de bananas gera grandes quantidades de resíduos orgânicos. A banana é uma cultura única, na qual a parte visível da planta

(pseudocaule) e as folhas morrem após dar frutos, possibilitando o nascimento de uma nova planta a partir do rizoma [5]. Posteriormente a colheita do fruto, o pseudocaule é cortado e abandonado no solo causando um acúmulo de lixo orgânico e poluição ambiental [19]. A quantidade de resíduos gerado pela plantação de bananas é aproximadamente 220 toneladas por hectare plantado, isto pois, os subprodutos produzidos por uma única bananeira são aproximadamente 80% da massa total da planta [5,8].

Dentre as fibras, a fibra de bananeira possui um alto módulo de Young, tenacidade à fratura e dureza. A Tabela 1 compara as propriedades mecânicas de diferentes fibras vegetais e sintéticas, com as fibras de bananeira.

Estas propriedades possibilitam a substituição de fibras sintéticas pelas fibras de bananeira em compósitos utilizados na produção de partes para automóveis [20]. Sua propriedade de absorção de água também possibilita o uso em absorventes [8]. A Tabela 2 resume a composição química e as propriedades da fibra de bananeira

Tabela 1: Comparação das propriedades mecânicas e porcentagem de celulose presente em diferentes fibras vegetais e sintéticas.

	Densidade (g/cm ³)	Alongamento (%)	Resistência à tração (Mpa)	Módulo de Young (Gpa)	% celulose	Referência
Abacaxi	0.8-1.6	2.4	170-1627	60-82	80.5	[1]
Bamboo	0.6-1.1	-	140-230	11-17	34.5	[1]
Banana	1.35	3	529-914	27-32	62.5	[9]
Cânhamo	1.48	1.6	690	70.0	34.5	[1]
Juta	1.3	1.5-1.8	393-773	26.5	67	[1]
Kenaf	1.4	1.5	930	53	53.5	[1]
Linho	1.5	2.7-3.2	345-1035	27.6	72.5	[1]
Madeira	1.5	-	1000	40	41.7	[1]
Sisal	1.5	2.0-2.5	511-635	9.4-22.0	60	[1]
Fibra de vidro	2.5-2.55	2.5	2000-3500	73	-	[1]
Fibra de carbono	1.4-1.75	1.4-1.8	4000	230-240	-	[1]

Tabela 2: Propriedades físicas e químicas da fibra de bananeira.

Propriedades		Referência
Celulose (%)	63-64	[9]
Hemicelulose (%)	19	[9]
Lignina (%)	5	[9]
Umidade (%)	10-11	[9]
Densidade (g/cm ³)	1,35	[9]
Resistência à tração (MPa)	529-914	[1]
Alongamento (%)	3	[1]
Modulo de Young (GPa)	27-32	[1]

3.2. Celulose

A celulose é um dos polímeros naturais mais abundantes do planeta terra, sendo amplamente aplicada na produção de cordas, papéis e velas para navegação [21]. Estudos recentes têm procurado utilizar a celulose na fabricação de compósitos, atuando como reforço para borrachas naturais e termoplástico [22–24].

A madeira é atualmente a principal fonte industrial de celulose. Entretanto, este polímero está presente em abundância em outras plantas e sementes, além disso também pode ser obtida por meio de fontes não vegetais como; bactérias e animais marinhos (tunicados) [21].

A celulose é um polímero de alta massa molar e cadeia linear com conformação em fita plana chamada de β -1,4-poliacetal celobiose, onde sua fórmula molecular é dada por $(C_6H_{10}O_5)_n$, sendo $n=10.000$ a 15.000 . A unidade básica de repetição é a celobiose, que consiste em duas moléculas de anidroglicose em anel, na configuração de cadeira rotacionadas em 180° uma em relação à outra. As unidades de repetição estão ligadas por um oxigênio covalente nos carbonos C_1 da glicose e C_4 do outro anel, denominada ligação β -1,4-glicosídica [12,25]. A Figura 7 mostra duas moléculas de celulose e suas extremidades não redutora e redutora.

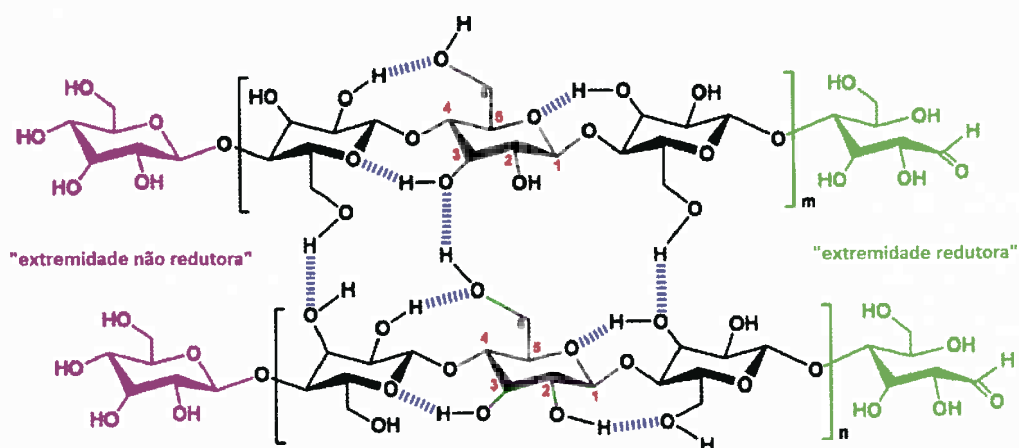


Figura 7: Representação de duas moléculas de celulose. Em destaque está a unidade de repetição polimérica chamada de celobiose, onde os valores de n variam entre 10 000 e 15 000. Em roxo à esquerda está representada a extremidade não redutora e em verde à direita a extremidade redutora [26].

As ligações de hidrogênio intramoleculares, que ocorrem entre os grupos hidroxilas e os oxigênios presentes nos anéis da celulose, são responsáveis por garantir a estabilidade e a configuração linear da cadeia. Durante a síntese da cadeia de celulose, as forças de van de Waals e as ligações de hidrogênio intermoleculares, entre os grupos hidroxilas e os oxigênios presentes em moléculas de celulose próximas, podem promover o empacotamento linear e paralelo das cadeias, o qual originará as fibras elementares [12].

Sabe-se que as moléculas de celulose possuem uma grande tendência de cristalizar. Entretanto o ordenamento das cadeias de celulose não é completamente uniforme. Existem regiões com pouco ordenamento chamadas de “domínios amorfos” e regiões mais ordenadas chamadas de “domínios cristalinos”. Estas regiões se alternam na estrutura da celulose sólida, como mostra a Figura 8. A proporção de regiões cristalinas na celulose nativa é entorno de 45-60% [25].

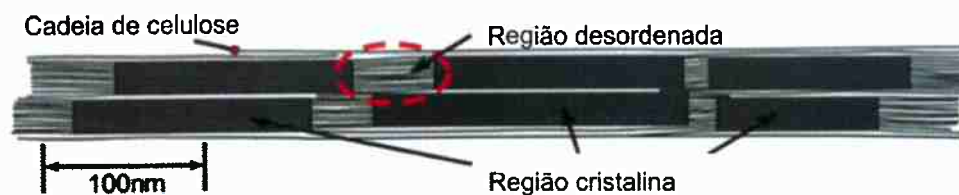


Figura 8: Representação gráfica do ordenamento de uma celulose sólida. A imagem mostra as diferentes regiões (amorfos e cristalinos). Adaptado de [12].

A celulose cristalina é considerada polimorfa, onde podem existir diferentes tipos de celulose (I, II, III e IV). A celulose do tipo I, chamada de estrutura cristalina elementar ou nativa, é uma estrutura produzida pela natureza e está presente em plantas, árvores, tunicados, algas, entre outros. Ela pode apresentar dois tipos de polimorfismo, a estrutura triclinica ($I\alpha$) e a monoclinica ($I\beta$), que irão depender de sua origem na natureza. A celulose $I\alpha$ está mais presente em algas e bactérias, enquanto que a celulose $I\beta$ é encontrada em parede celulares de plantas e tunicados [12].

O modelo proposto pelos pesquisadores Meyer, Mark e Misch assume que a célula unitária da celulose tipo I é formada por duas cadeias de celulose orientadas no sentido contrário à cadeia posicionada no centro da célula unitária [25]. A célula unitária monoclinica da celulose I é mostrada na Figura 9.

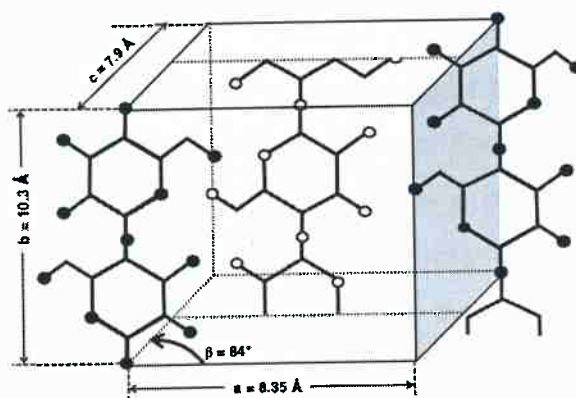


Figura 9: Célula cristalina da celulose nativa. Estão apresentadas nesta imagem duas moléculas de celulose orientadas no sentido contrário da cadeia de celulose na posição central da célula unitária. Modelo de acordo com Meyer, Mark e Misch [17].

Nishiyama mostrou que é possível caracterizar as celulosas $I\alpha$ e $I\beta$ por meio dos espectros de difração de raios X. Os planos cristalinos encontrados foram $(110)_t$, $(010)_t$, $(100)_t$, $(002)_m$, $(110)_m$ e $(1\bar{1}0)_m$, sendo t referente a estrutura triclinica e m a estrutura monoclinica. Os planos $(110)_t$ e $(002)_m$ são chamados na literatura de planos das ligações de hidrogênio [12]. A Figura 10 mostra as curvas de difração de raios X para os diferentes polimorfismos da celulose.

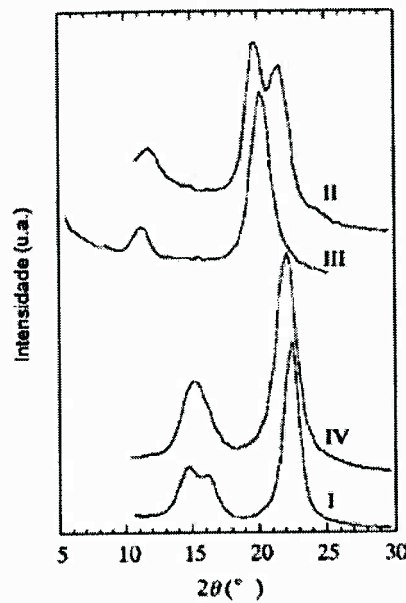


Figura 10: Curvas de difração de raios X para os diferentes polimorfismo da celulose (I,II,III,IV) [27].

A celulose nativa é termodinamicamente mais estável do que os demais tipos de celulose, mas pode ser convertida em celulose do tipo II ou III por meio de tratamentos químicos e térmicos. Tratamentos alcalinos a partir da celulose I com bases como hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de potássio (KOH) e hidróxido de lítio (LiOH) causam o inchamento da estrutura cristalina e a modificação da celulose I para a celulose II [12,16,17].

A celulose II também pode ser obtida por meio da regeneração, ou seja, solubilização e recristalização da celulose I. Segundo Sarko para a celulose II as ligações intermoleculares de hidrogênio ocorrem apenas no plano (10 $\bar{1}$). Esta forma de celulose possuiu uma estrutura monoclínica e assume uma orientação antiparalela das cadeias de celulose.

A celulose III pode ser obtida a partir da celulose I ou II por meio de tratamentos químicos utilizando amônia líquida. A partir da celulose III se obtém a celulose IV com tratamentos térmicos [12,16,17]. Um esquema com as possíveis transformações da celulose nativa são mostrados na Figura 11.

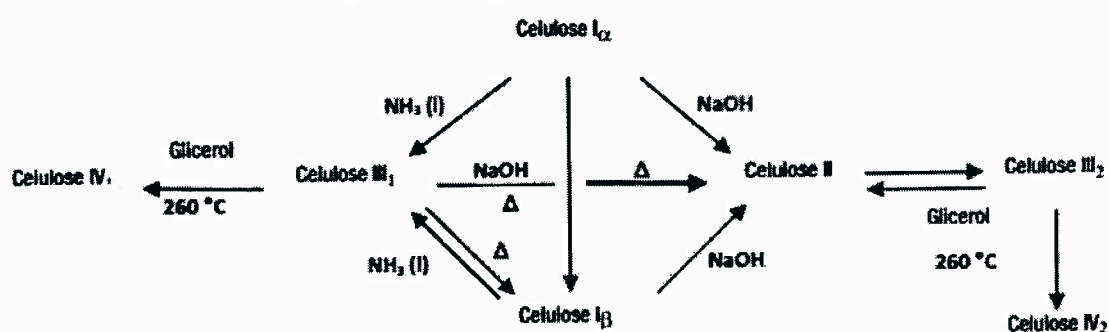


Figura 11: Transformação da celulose nativa nos diversos polimorfismos da celulose [16].

3.3. Nanocelulose (NC)

A nanocelulose possui propriedades semelhantes à celulose nativa, tais como biodegradabilidade, biocompatibilidade e não toxicidade. Todavia, as nanopartículas de celulose possuem propriedades físicas e químicas inigualáveis, como a alta razão de aspecto (comprimento/diâmetro), baixa densidade, alta tenacidade à fratura, flexibilidade, maior cristalinidade e área específica quando comparadas a celulose nativa [16,28].

A alta razão de aspecto da NC é de grande interesse para aplicação em compósitos, isto pois permite atingir um comprimento crítico no qual a tensão aplicada na matriz é transferida para o reforço [29]. Ademais, as excelentes propriedades mecânicas e sua superfície reativa, devido a presença dos grupos hidroxilas que possibilita a funcionalização de sua superfície, ou seja, adesão ou reação química de grupos funcionais, também despertam o interesse para a aplicação em compósitos [16,28]. Estas propriedades serão discutidas em mais detalhes posteriormente neste trabalho.

3.3.1. Classificação de nanopartículas de celulose

O termo nanocelulose refere-se a partículas de celulose que apresentam pelo menos uma das suas dimensões em escala nanométrica (1-100 nm). A NC é dividida em quatro categorias principais que se diferenciam pela matéria-prima, dimensão, composição, propriedade e método de processamento. São elas: 1) Microfibras de celulose (MFCs); 2) Nanofibras de celulose (NFCs); 3) Nanocristais de Celulose (NCCs) ou nanowhiskers de celulose (NWCs) e; 4) Celulose Bacteriana (BC) [12,27,28,30].

Neste trabalho será dado enfoque nas nanopartículas de celulose provenientes de plantas e vegetais, ou seja, microfibras de celulose, nanofibras de celulose e nanocristais de celulose. A Tabela 3 apresenta um resumo dos diferentes tipos de NCs e suas respectivas características.

Tabela 3: Resumo das diferentes categorias de classificação de nanocelulose. Adaptado de [27].

Tipo de partícula	Dimensões das partículas			Razão de Aspecto (RA)	Cristalinidade ^a (%)
	Comprimento (nm)	Espessura (nm)	Altura (nm)		
NCC ou NWC	50-500	3-10	3-10	5-50	54-88
NFC	500-2000	4-30	4-30	> 50	-
MFC	0,5-10 (μm)	10-100	10-100	-	51-69

^a Grau de cristalinidade relativo da celulose

3.3.1.1. Microfibra de celulose (MFC)

A classificação de microfibra de celulose corresponde a fibras elementares agregadas contendo domínios amorfos e cristalinos, cuja a estrutura forma uma rede rígida. A MFC possui uma alta razão de aspecto, com diâmetro podendo variar de 10 a 100 nm e seu comprimento podendo chegar até 10 μm . O diâmetro da microfibra dependerá da origem da celulose. Em geral, este tipo de nanopartículas é produzido a partir da síntese mecânica no processo de fibrilação [12,28,31]. As MFCs são mostradas na Figura 12a.

3.3.1.2. Nanofibra de celulose (NFC)

As nanofibras de celulose (NFCs), assim como as microfibras de celulose, têm uma razão de aspecto elevada, seu diâmetro pode variar de 4 à 30 nm e seu comprimento de 500 à 2000 nm. São compostas basicamente por 100% de celulose e contêm regiões tanto amorfas como cristalinas. A diferenciação entre NFC de MFC se baseia no processo de fibrilação. As NFCs são produzidas por refino mecânico e reação de oxidação [27]. As nanofibras de celulose são mostradas na Figura 12b.

3.3.1.3. Nanocristais de Celulose (NCCs)

A classificação de nanocristais de celulose é utilizada para partículas produzidas por meio de uma hidrólise ácida. Também são conhecidas como *nanowhiskers*. Possuem uma forma cilíndrica, alongada e rígida como uma haste, com diâmetro de 3 a 10nm e comprimento variando entre 50nm à 500nm. Os NWs são menores e mais finos em comparação com a MFC e a NFC. Devido ao tratamento utilizado, em que o ácido ataca os domínios amorfos deixando os domínios cristalinos intactos, os nanocristais de celulose apresentam maior cristalinidade (54-88%) [12,28], sendo representado pela Figura 12c.

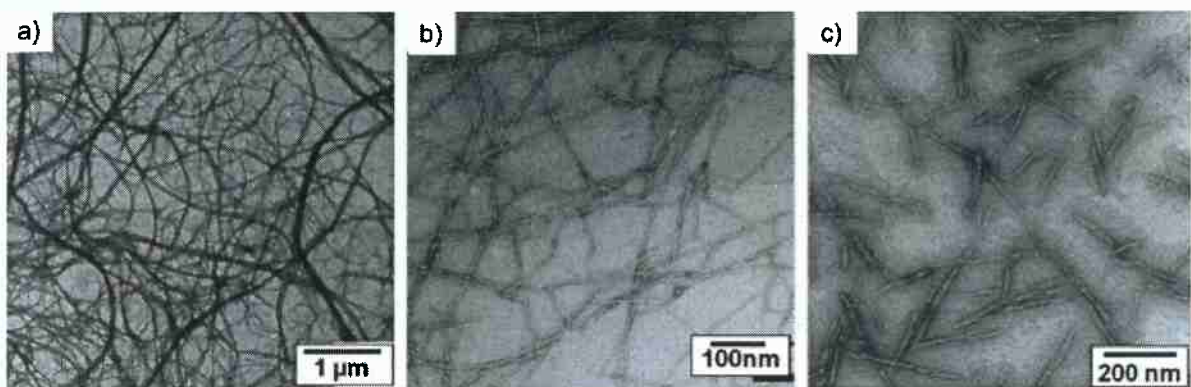


Figura 12: Micrografias obtidas por meio do microscópio eletrônico de transmissão (TEM): a)MFC b)NFC e c)NCC [12].

3.3.2. Propriedades das Nanopartículas de Celulose

As propriedades físicas e mecânicas das nanopartículas de celulose podem variar dependendo da sua fonte celulósica de origem e dos métodos empregados para a sua obtenção, incluindo quaisquer pré-tratamentos e técnicas para desintegração das fibras. Todavia, algumas propriedades são comuns entre todas as variações das NCs.

Como discutido anteriormente, a superfície reativa da nanocelulose é uma propriedade que desperta grande interesse para diversas aplicações. A cadeia de celulose apresenta diversas hidroxilas, primárias no carbono 6 e secundárias no carbono 3 (ver Figura 7). Estas hidroxilas podem sofrer modificações por meio de reações químicas conferindo a cadeia de celulose uma nova funcionalização. As funcionalizações são utilizadas como um método para aprimorar as propriedades biológicas da nanocelulose e/ou torná-las hidrofóbicas, uma vez que a cadeia de celulose é naturalmente hidrofílica. Essas modificações superficiais impedem que as

cadeias se aglomerem umas nas outras e possibilita uma dispersão eficiente em um meio não aquoso [28].

A boa estabilidade química das nanopartículas de celulose deve-se aos grupos hidroxilas presentes nos carbonos 2, 3 e 6 da molécula de celulose (ver Figura 7) que tem a tendência de formarem ligações de hidrogênio. Essas ligações tem um papel fundamental no empacotamento e cristalinidade da estrutura fibrilar. Para os nanocristais de celulose tratados através da hidrólise ácida (por exemplo: ácido sulfúrico), as fibras adquirem cargas negativas em sua superfície devido aos grupos ésteres de sulfato decorrente do tratamento empregado [28].

As nanopartículas de celulose apresentam uma grande área superficial devido a sua escala nanométrica. Elas são altamente porosas, solúveis em água, hidrofílicas e capazes de absorver água e umidade. A quantidade de água retida pode ser diretamente relacionada com o grau de fibrilação da nanocelulose, uma vez que o grau de inchamento aumenta com o aumento da área superficial [31].

A NC pode possuir características dielétricas e podem ser usadas como isolantes na indústria eletrônica. Essas propriedades são diretamente influenciadas pelo grau de cristalinidade, comprimento da fibra, grau de umidade, grau de polimerização e densidade da fibra. Além disso, as nanopartículas de celulose são opticamente transparentes. Devido a sua estrutura ordenada, elas são capazes de se alinhar formando filmes transparentes [28].

Por fim, as NCs estão sendo aplicadas na manufatura de compósitos pelo fato de possuírem excelentes propriedades mecânicas. Devido a sua anisotropia, as propriedades mecânicas das NCs podem variar de acordo com a direção em que uma tensão é aplicada durante os testes mecânicos. Desta forma o módulo de Young possuiu a componente axial E_A , referente a direção axial do cristal de celulose e a componente transversal E_T . Na literatura encontram-se resultados experimentais para $E_A = 220 \pm 50 \text{GPa}$ e $E_T = 15 \pm 1 \text{GPa}$ [12].

3.3.3. Obtenção de Nanocelulose

Como explicado anteriormente, a celulose presente nas plantas é uma combinação de celulose, hemicelulose, lignina e outras impurezas. De modo a utilizar esta celulose para uma aplicação específica ou apenas para a caracterização de suas propriedades é necessário que seja empregado uma etapa de purificação,

que tem como objetivo remover a hemicelulose e lignina das paredes celulares da planta. Esta etapa é chamada de pré-tratamento, podendo ser aplicado um tratamento químico ou enzimático. Ao final do pré-tratamento obtém-se a polpa de celulose, que poderá passar por diferentes processos com o propósito de separar a celulose em microfibras, nanofibras ou componentes cristalinos [31].

Na literatura são descritos diversos tratamentos para a síntese de nanopartículas de celulose, tais como liquefação heterogênea [32], isolamento mecânico utilizando ultrasonificação [33], explosão a vapor [9], TEMPO-oxidação [8], hidrólise ácida [16], processo enzimático [11], entre outros. Estes processos podem ser aplicados separadamente ou combinados, e até mesmo utilizados em sequência. A escolha do tratamento irá afetar a morfologia e as propriedades finais das nanopartículas de celulose [12].

3.3.3.1. Pré-tratamento químico

O pré-tratamento pode ser considerado um estágio de purificação, uma vez que seu maior objetivo é a remoção da hemicelulose, lignina, ceras e pectinas presentes nas paredes celulares das plantas, a fim de se obter a celulose pura. Uma série de agentes químicos podem ser empregados para atingir este objetivo. Este processo é comumente utilizado na indústria de papel [28].

A mistura de hexano, etanol e água é utilizada para a remoção da cera da planta. O tratamento alcalino no qual é empregado o hidróxido de sódio ou o hidróxido de potássio, tem como objetivo remover a hemicelulose, pectina e especialmente a lignina. Estes componentes são solubilizados em soluções alcalinas a altas temperaturas [28].

O tratamento alcalino deve ser ministrado de modo controlado, de forma a não danificar as fibras e garantir que a hidrólise ocorra apenas na superfície da fibra. Outra preocupação neste processo é a toxicidade dos agentes químicos utilizados e o consumo energético, devido a necessidade de se aplicar altas temperaturas durante o tratamento [28].

O processo de *bleaching* (ou branqueamento) é empregado para a remoção de compostos fenólicos e pigmentos cromóforos, por meio de reações com uma

solução acidificada de hipoclorito de sódio (NaOCl) a altas temperaturas. Existe um outro método para o *bleaching* sem a presença de cloro, onde é utilizado produtos como o peróxido de hidrogênio e tetraacetililenodiamina em altas temperaturas [28].

3.3.3.2. Processo de obtenção de nanocelulose por meio químico

Um processo bastante utilizado para a obtenção de nanocristais de celulose é a hidrólise ácida. Neste processo são usualmente aplicados como agentes químicos; o ácido sulfúrico ou o ácido hidrocloreto. Também podem ser empregados o ácido oxálico ou o ácido nítrico [12].

A polpa de celulose, após passar pelo processo de purificação da fibra, é misturada à água deionizada com uma concentração de ácido determinada. Ao se passar um tempo estimado para que a reação ocorra, é então adicionado à solução água deionizada a fim de parar a reação. Posteriormente, a solução passa por uma série de separações (centrifugação e filtração), lavagens e dialises com água deionizada de modo a retirar o ácido e os sais remanescentes [12].

O ácido é responsável por remover, por meio da reação de hidrólise, principalmente os domínios amorfos das microfibras de celulose, obtendo nanocristais com alta cristalinidade. Deve-se ressaltar que, ao utilizar o ácido hidrocloreto, as fibras apresentam cargas superficiais neutras, enquanto que ao se utilizar o ácido sulfúrico as fibras adquirem cargas negativas em suas superfícies, conferindo as NCs uma melhor dispersão e maior estabilidade [12,28].

3.3.3.3. Processo de obtenção de nanocelulose por meio de método mecânico

O processo de obtenção de nanocelulose por meio de refinamentos mecânicos resulta na morfologia de microfibras de celulose ou nanofibras de celulose. Os métodos mais empregados são: homogeneização de alta pressão, esmerilhamento, sonificação e moagem em moinhos de bolas (*ball milling*) [12].

O processo consiste em aplicar uma alta taxa de cisalhamento na celulose previamente purificada, de modo a cisalhar transversalmente ao longo do eixo longitudinal da estrutura da fibra elementar, obtendo fibrilas longas de celulose. Este

processo pode ser repetido por diversas vezes, resultando em partículas com diâmetro menores e mais uniformes, entretendo o número de defeitos causados pelo refino mecânico aumenta, diminuindo a porcentagem de celulose cristalina na nanopartícula. O método mecânico pode ser seguido por uma hidrólise ácida, a fim de diminuir a quantidade de regiões amorfas ou também funcionalizar a superfície da microfibrila [12].

Com o objetivo de facilitar a fibrilação da polpa de celulose, três pré-processamentos podem ser aplicados para enfraquecer as ligações de hidrogênio entre as fibras de celulose: 1) uso de um material que nunca foi seco: ao secar as fibras vegetais ligações de hidrogênio são formadas nas regiões interfibrilares, dificultando a separação dos aglomerados. Ao serem reidratadas, as ligações de hidrogênio, previamente formadas, não são quebradas em sua totalidade, dificultando então fibrilamento da fibra; 2) pré-tratamento químico: o tratamento químico, tal como oxidação-TEMPO é capaz de adicionar cargas parciais na superfície das fibras, promovendo uma repulsão entre elas e facilitando o processo de separação das microfibrilas [12]. A principal desvantagem desse método é o alto consumo energético [28].; e 3) remoção parcial da matriz hemicelulose/lignina: a remoção parcial da matriz de hemicelulose e lignina evita que as fibras colapsem durante a secagem, facilitando a fibrilação.

3.3.3.3.1. Obtenção de nanocelulose utilizando a moagem em moinho de bolas (*ball Milling*)

A moagem em moinho de bolas (*Ball Milling*) é uma técnica com abordagem de cima para baixo (*top-down*). Ou seja, parte de um material em escala micrométrica para nanométrica, por meio de ciclos de deformações aplicados ao material. Este procedimento é amplamente utilizado na fabricação de nanomateriais devido ao fato de ser um processo simples, com equipamentos de baixo custo e podendo ser aplicados a praticamente qualquer tipo de material [13].

Este método de obtenção de nanocelulose consiste em adicionar uma suspensão de celulose a um recipiente cilíndrico, juntamente com bolas de moagem que podem ser de zircônia, cerâmica ou metálica. Este conjunto é então selado e colocado em um equipamento que irá aplicar uma rotação de modo a criar deformações nas fibras de celulose. A colisão de alta energia entre as fibras e as

bolas ocasiona na desintegração da estrutura da celulose [13]. A figura 13 mostra a representação do método de moagem por moinho de bolas, no qual demonstra o inchamento da polpa de celulose já pré-tratada, o momento da moagem e a formação das nanofibras de celulose.

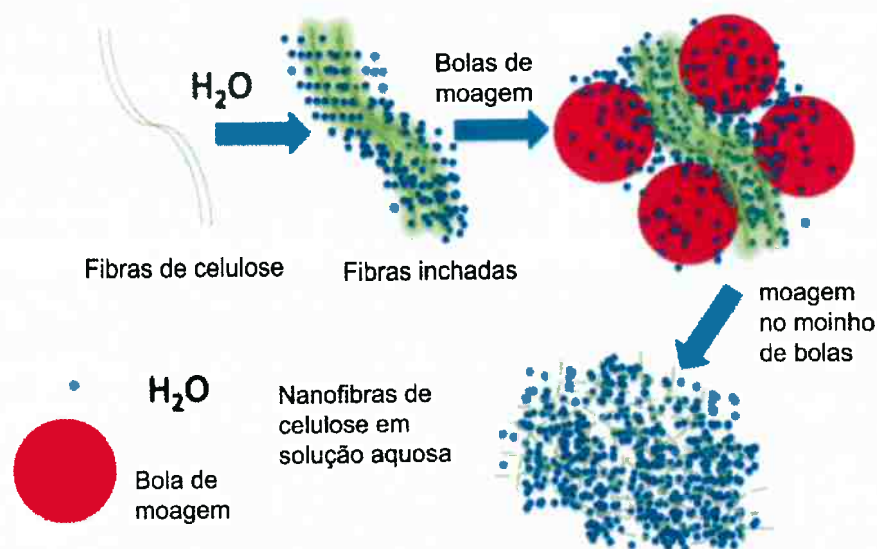


Figura 13: Esquemática da fabricação de nanofibras de celulose a partir do método de moagem por moinho de bolas [13].

No trabalho de Zhang *et al*, 2015 foi estudada a influência das seguintes variáveis: tamanho das bolas, razão de celulose/bolas e tempo de moagem na morfologia final da microfibras obtida. Neste trabalho, foram obtidas microfibras com diâmetros médios de 100nm. Os autores concluíram que fatores como os parâmetros do processo devem ser controlados a fim de evitar a descristalização da celulose final. A desvantagem descrita deste método é a dificuldade de se atingir uma morfologia uniforme das MFCs [13,31].

4. MATERIAS E MÉTODOS

4.1. Materiais

Neste estudo, como fonte de fibra vegetal, utilizou-se uma bananeira da espécie nanica cujo nome científico é *Musa ssp.* O pseudocaule da bananeira foi obtido na região de Itatiba, no estado de São Paulo, e podada após a geração de um cacho da bananas. O pseudocaule, ainda fresco, foi cortado em pedaços pequenos, de aproximadamente 5x5 cm, e deixados para secar ao sol (Figura 14.a). Posteriormente, os cavacos de bananeira foram colocados em uma estufa na temperatura de 60°C, por 4 dias, obtendo fibras vegetais secas, como ilustrado na Figura 14.b. Em seguida, com as fibras vegetais já secas foram moídas em um moinho de facas com peneira Mesh 200, obtendo-se um pó, como ilustrado na Figura 15.



Figura 14: a) Pseudocaule de bananeira cortado em pedaços pequenos, de aproximadamente 5x5 cm. b) Pseudocaule de bananeira após secagem na estufa a 60°C, por 4 dias.



Figura 15: Pó de bananeira obtido após a moagem das fibras vegetais secas, em moinho de facas.

Neste trabalho, também analisado uma amostra comercial de nanocelulose concedida pela empresa Suzano S.A. (Figura 16). As amostras foram produzidas na fábrica de Limeira, São Paulo, a partir de clones de eucalipto. A polpa de celulose foi fabricada por meio do processo Kraft e transformada em nanocelulose pelo método mecânico, utilizando um equipamento de moagem por fricção de discos, da marca Masuko.



Figura 16: Amostra de nanocelulose comercial. a) Solução de nanocelulose em gel b) Nanocelulose com 10% de umidade.

4.2. Método de obtenção da nanocelulose

As partículas de nanocelulose foram obtidas a partir do pó de bananeira, por meio de quatro etapas principais. Primeiramente o pó passou por um processo de lavagem com acetona (C_3H_6O), 99,5% de pureza, em seguida este pó foi submetido a um tratamento alcalino com hidróxido de sódio (NaOH) e posteriormente a um processo de branqueamento com clorito de sódio ($NaClO_2$) e ácido acético (CH_3COOH). Ao final destes processos, obteve-se a polpa de celulose branqueada. Esta foi, então, submetida à moagem em um moinho de bolas, de modo a obter as nanopartículas de celulose. O fluxograma, apresentado na Figura 17, mostra os processos aplicados à fibra vegetal, até a obtenção da nanocelulose. Cada etapa do processo será explicada detalhadamente nos próximos itens.

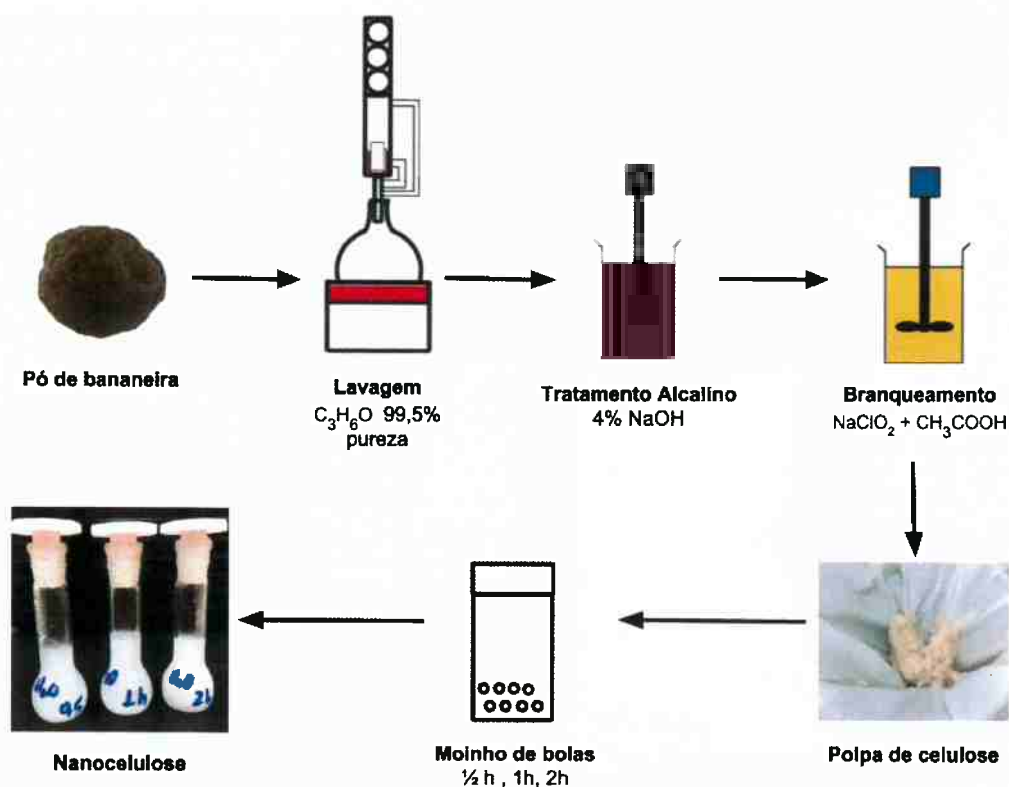


Figura 17: Fluxograma dos tratamentos aplicados ao pó de bananeira até a obtenção das nanopartículas de celulose.

4.2.1. Pré-tratamento

4.2.1.1. Lavagem

A etapa de lavagem teve como principal função remover as impurezas presentes na fibra vegetal, tais como ácidos graxos e ésteres graxos, álcoois de cadeia longa, esteroides, compostos fenólicos e glicosídeos. Escolheu-se a acetona como solvente ao invés da mistura mais comum descrita na literatura (benzeno e etanol 2:1 (v/v)) [34], para minimizar o impacto ambiental e possíveis problemas para a saúde humana causados pelo benzeno.

Para este processo, utilizou-se um equipamento de extração *soxhlet*, que foi montado de acordo com a Figura 18. A acetona foi adicionada ao balão volumétrico (indicado pela seta vermelha) enquanto o pó de bananeira permaneceu dentro de um papel filtro (Figura 18 b), e foi posicionado dentro da câmara de extração (indicada pela seta azul). A temperatura de aquecimento do balão volumétrico foi

ajustada de modo que ocorressem no mínimo 6 ciclos completos de extração, método baseado na norma TAPPI T257 [35]. Para a etapa da lavagem utilizou-se acetona 99,5% de pureza e o tempo total de extração foi de 6 horas.

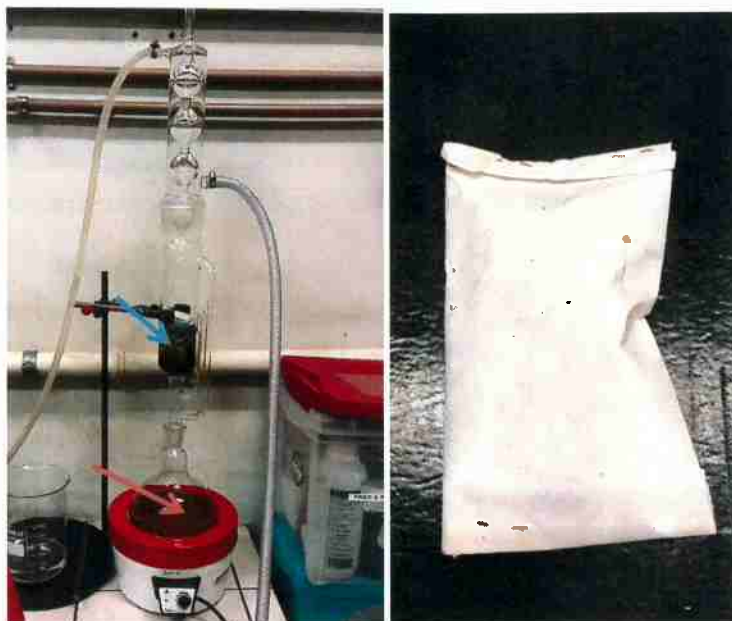


Figura 18: a) Montagem do equipamento *soxhlet* empregado na etapa de lavagem. A seta vermelha indica o balão volumétrica e a seta azul indica a câmara de extração b) Fotografia do pó de bananeira embrulhada em papel filtro

4.2.1.2. Tratamento Alcalino

O pó de bananeira, após a lavagem, foi submetido ao tratamento alcalino, e o procedimento utilizado foi baseado em trabalhos pertinentes encontrados na literatura [36,37]. A principal função do tratamento é a remoção da lignina presente nas fibras vegetais. Nesta etapa foi preparada uma solução de água deionizada e fibras na proporção de 20:1 (m/m), na qual foi adicionado 4% em massa de hidróxido de sódio (NaOH). A solução foi submetida a uma temperatura de 80°C, por 4 horas, sob constante agitação mecânica.

Ao final da reação, a solução foi filtrada e as fibras foram lavadas com água destilada, até que a água residual da filtração atingisse pH próximo a 7, e que apresentasse translucidez (ver Figura 19). Ao final deste processo foi obtida uma polpa de celulose escura, como mostrado na Figura 20.



Figura 19: Mudança da coloração da água residual do processo de filtração das fibras.



Figura 20: Polpa de celulose obtida após o tratamento alcalino

4.2.1.3. Branqueamento

A etapa de branqueamento teve como principal função branquear as fibras de celulose. O processo de branqueamento das fibras baseou-se na norma TAPPI T 1954 wd, descrita por Trindade, W. G. *et al.* [38].

Foram adicionadas 30g de fibras anteriormente pré-tratadas (tratamento alcalino) em 2L de água deionizada. Adicionou-se a essa solução 25g de clorito de sódio (NaClO_2) e 10mL de ácido acético (CH_3COOH). Esta solução foi mantida a uma temperatura de 70°C , por 1 hora, sob constante agitação mecânica. Após esta primeira hora, adicionou-se novamente as mesmas quantidades de clorito de sódio e ácido acético. Novamente, após 1 hora adicionou-se as mesmas quantidades dos reagentes descritos anteriormente, e por fim, a solução foi mantida a 70°C , sob agitação, por mais 3 horas, totalizando o tempo de reação de 5 horas.

Ao final das reações, a solução foi filtrada e as fibras foram lavadas com água destilada até que a água residual da filtração tivesse pH em torno de 7. Ao término

do pré-tratamento, obteve-se uma fibra esbranquiçada, chamada industrialmente de polpa, como mostra a Figura 21.



Figura 21: Polpa de celulose obtida ao final do pré-tratamento das fibras

4.2.2. Método de moagem por moinho de bolas (*Ball Milling*)

Como discutido anteriormente, na revisão bibliográfica, um dos possíveis métodos para a obtenção de nanopartículas de celulose é por meio do cisalhamento mecânico utilizando um moinho de bolas. Neste estudo, esta metodologia foi a escolhida para a obtenção de nanopartículas de celulose. O processo pode ser conduzido a seco ou a úmido. [13]

Seguindo dados obtidos na literatura [36], foi escolhido um processo a úmido, em presença de água deionizada. As fibras branqueadas foram adicionadas em um frasco de Teflon® de 70 mL e esferas de zircônia (ZrO_2), com diâmetro médio de 1,80 mm, foram utilizadas como meio de moagem (ver Figura 22). O moinho utilizado foi um moinho de alta energia modelo Mixer / Mill 8000DTM (SPEX Sample Prep), e os tempos de moagem escolhidos para as fibras branqueadas foram de meia hora, uma hora e duas horas. A razão de bolas de zircônia e fibras de celulose foi de 50:1 (m/m) e a solução de fibras e água deionizada apresentou uma razão de 100:1 (m/m). Ao final do processo de moagem, as bolas foram retiradas das suspensões, e o material obtido foi conservado em geladeira.



Figura 22: Recipiente de Teflon e bolas de zircônia empregadas na moagem.

4.3 Caracterização

4.3.1 Nomenclatura das amostras

Neste estudo, as fibras celulósicas (em diferentes estágios do tratamento químico) foram caracterizadas. De modo a facilitar o entendimento e a comparação entre as amostras, estas foram nomeadas de acordo com a Tabela 4.

Tabela 4: Resumo das siglas utilizadas para descrever as amostras caracterizadas.

Sigla	Descrição da amostra
FV	Pó de bananeira (fibra virgem)
FVA	Pó de bananeira após a etapa de lavagem com acetona
FB	Polpa de celulose pré-tratada, que não passou pela etapa de lavagem com acetona
FBA	Polpa de celulose pré-tratada, que passou pela etapa de lavagem com acetona
NC0,5	Nanocelulose obtida após 1/2 hora de moagem (passou pela etapa de lavagem com acetona)
NC1	Nanocelulose obtida após 1 hora de moagem (passou pela etapa de lavagem com acetona)
NC2	Nanocelulose obtida após 2 horas de moagem (passou pela etapa de lavagem com acetona)
NCSuz	Nanocelulose comercial da Suzano S.A.

4.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica que permite a obtenção de imagens com alta ampliação e resolução com até 100.000x de aumento.

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada no laboratório de microscopia eletrônica e de força atômica no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Utilizou-se o microscópio eletrônico Philips XL-30 com detector de elétrons secundários e retroespalhados.

As amostras diluídas em solução aquosa foram gotejadas sobre o porta amostra, em seguida colocadas na estufa à 70°C, por aproximadamente 2 horas, até que toda amostra estivesse seca. Posteriormente, as amostras foram recobertas com ouro. Todas as amostras descritas na Tabela 4 foram caracterização por MEV.

4.3.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As amostras de nanocelulose foram analisadas no microscópio eletrônico de transmissão Jeol-1010, localizado no Laboratório de Microscopia Eletrônica da Faculdade de Medicina da Universidade de São Paulo. Nesse ensaio foi utilizada uma tensão de aceleração de 80kV, com aumentos de 40.000 até 80.000 vezes.

As nanopartículas de celulose foram preparadas por dissolução em água, até atingir a concentração de 4 µg/mL, seguido por dispersão por ultrassonificação, com potência de 70%, por 5 minutos. Uma gota da solução foi colocada em uma tela (*gride*) de cobre recoberta com filme suporte de carbono e seca em estufa à vácuo por 60 minutos à 60 °C.

Para o cálculo do diâmetro (*d*) das NCs foi utilizado o software denominado *ImageJ*. Para o cálculo da média aritmética dos diâmetros e o respectivo desvio padrão, foram utilizadas 9 micrografias obtidas por MET.

4.3.4 Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho com transformata de Fourier (FTIR)

A técnica de FTIR foi empregada para identificar os possíveis grupos funcionais presentes na superfície das nanopartículas de celulose. O ensaio foi realizado em um equipamento marca Nicolet, modelo ID5 ATR, localizada no Laboratório de Síntese Polimérica do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. As amostras foram analisadas no modo de ATR (refletância total atenuada).

Foram analisadas as amostras das fibras virgens, fibras após o pré-tratamento e a nanocelulose comercial.

4.3.5 Difração de raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X pode ser utilizada para identificar o hábito cristalino, a microestrutura e o teor de cristalinidade dos materiais. Isto possibilita apontar possíveis mudanças na estrutura cristalina da celulose durante seu tratamento.

A difração de raio X foi realizada na Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP), no campus de Santos. Para a análise foi utilizado um difratômetro marca Rigaku, modelo Miniflex, utilizando-se radiação $K\alpha$ do Cu (comprimento de onda 1,54056 Å). O ângulo de varredura utilizado está compreendido entre 2θ 3° a 90° , com passo de $0,02^\circ/\text{min}$ e tempo de contagem de 2,5 s.

A amostra de fibra vegetal seca e moída foi preparada pelo método do pó. As amostras de nanocelulose secas por liofilização foram colocadas sobre o porta amostras, com o auxílio de uma massa plástica comercial, formando uma espécie de filme.

O índice de cristalinidade (I_c) das amostras foi calculado empregando o método do halo amorfo [39]. No qual, com o auxílio do Software Origin Pro 8.0, integra-se a área amorfa (I_{amorfo}) e a área cristalina ($I_{\text{cristalino}}$) sob a curva de DRX.

O I_c é calculado de acordo com a seguinte fórmula:

$$I_c = \frac{I_{\text{cristalino}}}{I_{\text{cristalino}} + I_{\text{amorfo}}} \times 100\%$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

No microscópio eletrônico de varredura foram analisadas as seguintes amostras: FV, FBA, NC0,5, NC1,NC2 e NCSuz. As amostras foram fotografadas em diversos aumentos entre 300x à 50.000x . As Figuras 23(a-f) mostram micrografias obtidas para as diferentes amostras, para aumento de 500x.

Ao comparar as Figuras 23a e 23b pode-se perceber uma leve redução no diâmetro da fibra após o pré-tratamento, em comparação com a fibra virgem. Isto deve-se possivelmente à saída da lignina, hemicelulose e ceras presentes na fibra vegetal. Além disso, verifica-se que a fibra tratada quimicamente apresenta uma deterioração na sua estrutura. A estrutura observada na polpa não é mais uniforme e cilíndrica como na fibra da bananeira virgem. Ademais, já é possível perceber que o processo de fibrilação começou a ocorrer, pois nota-se a presença de fibrilas de diâmetros menores, separadas das fibras maiores.

A partir das Figuras 23c, 23d, 23e e 23f percebe-se que para um aumento de 500x não é mais possível identificar a estrutura de uma única fibra. Ao invés disso, observa-se um aglomerado de fibrilas com diâmetros menores, quando comparados com a fibra virgem, e que formam uma espécie de "filme". Para amostras com maiores tempos de moagem o "filme" formado é mais uniforme, ou seja, a presença de aglomerados de fibras maiores é menos frequente. A amostra comercial NCSuz é a que possui a estrutura mais uniforme.

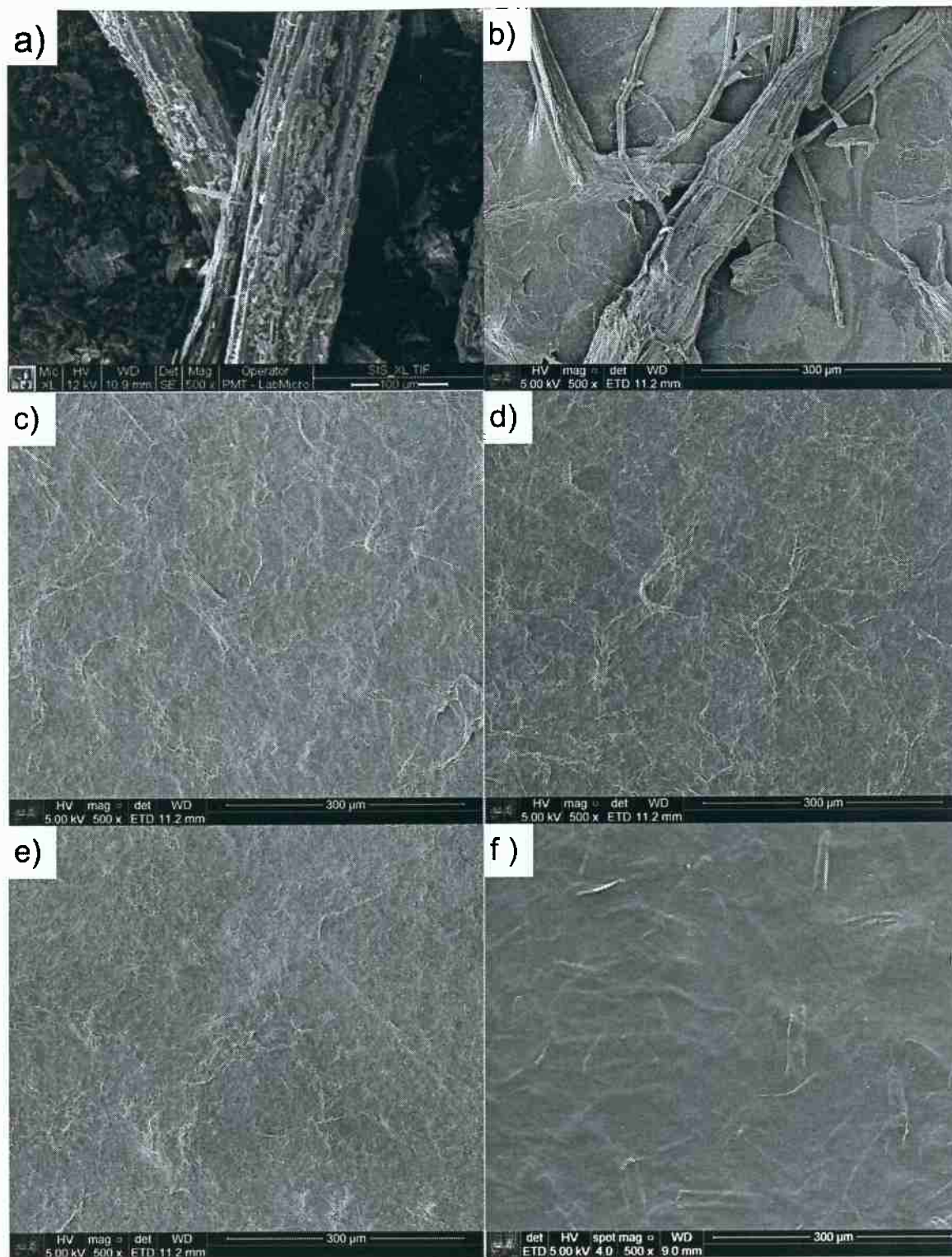


Figura 23: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as amostras: a)FV b)FBA c)NC0,5 d) NC1 e) NC2 f) NCSuz, com aumento de 500x.

As Figuras 24 e 25 mostram as micrografias para diferentes aumentos das amostras NC0,5, NC1, NC2, NCSuz. Por meio da análise das Figuras 24(a-d) é possível perceber que a espécie de filme que se formou sob os porta amostras é

composto de microfibras de diâmetro nanométrico e comprimento micrométrico que se entrelaçam formando uma espécie de rede.

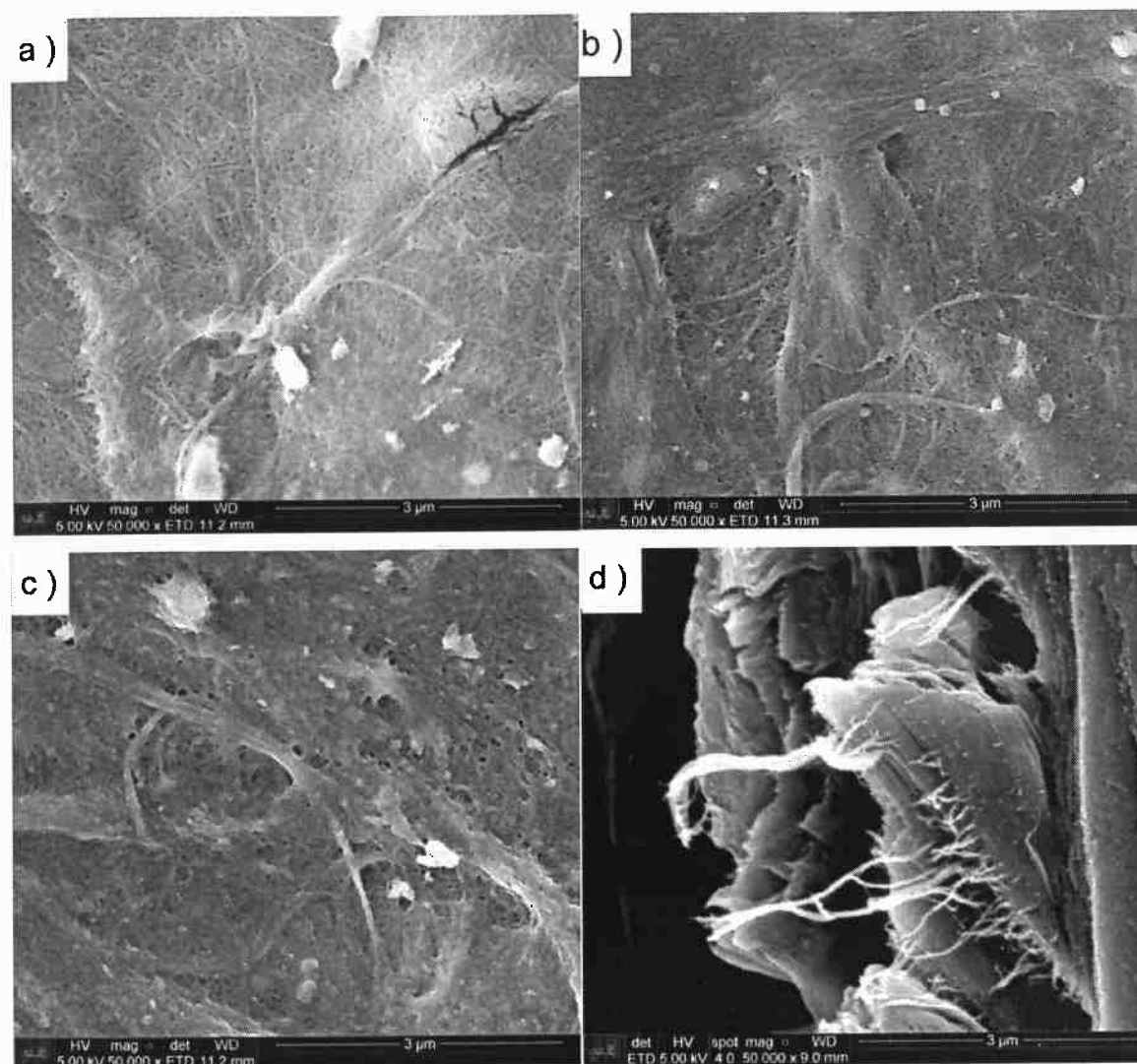


Figura 24: Micrografias para as amostras: a) NC0,5, b) NC1, c)NC2 e d)NCsuz com 50 000x de aumento

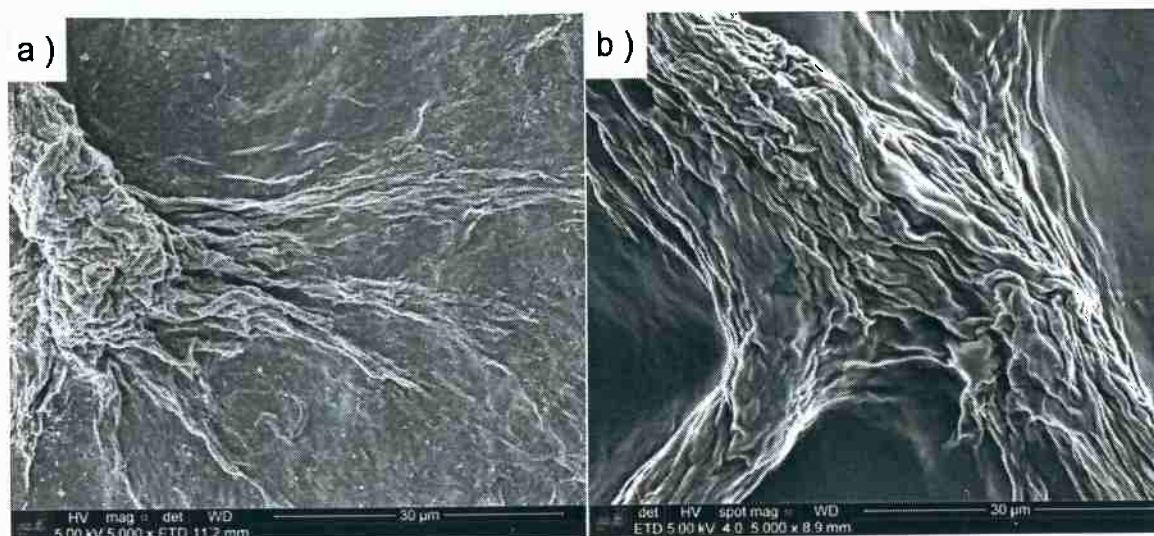


Figura 25: Micrografias para as amostras: a) NC2 b) NCSuz para um aumento de 5 000x

Nota-se que as micrografias mostradas nas Figuras 24a até 24c são semelhantes. As micrografias das amostras obtidas por meio de moagem em moinho de bolas indicam a presença de microfibras de celulose, as quais possuem alta razão de aspecto, e grande tendência à se entrelaçarem, formando emaranhados. Além disso, nestas micrografias é possível perceber a presença de pequenas esferas irregulares, que são prováveis resíduos dos elementos de moagem, que se quebram durante o processamento. Ou seja, o método escolhido para a produção de nanocelulose gera contaminação na celulose, que pode ser removida posteriormente.

Analisando a Figura 24d observa-se que a amostra NCSuz parece ser formada por diferentes camadas de um filme liso e contínuo, não sendo possível visualizar as microfibras presentes assim como nas amostras NC0,5, NC1 e NC2. Apenas na superfície de fratura nota-se a presença de estruturas fibrilares. O método escolhido para a obtenção da NCSuz produz um filme homogêneo, talvez formado por fibrilas com largura e comprimento menores do que as obtidas pelo método de moinho de bolas. Ademais, não se nota a presença de resíduos decorrentes do método de obtenção da nanocelulose.

As Figuras 25a e 25b, referentes as amostras NC2 e NCSuz respectivamente, mostram a presença de uma fibra, o que indica que o processo de fibrilação das fibras de celulose não foi completo. Em todas as amostras de NC de bananeira analisadas foi possível encontrar ao menos uma fibra grande. Entretanto, as fibras

maiores são menos frequentes na amostra NC2 e mais recorrentes na amostra NC0,5.

5.4 Microscopia eletrônica de Transmissão (MET)

No microscópio eletrônico de transmissão foram analisadas as amostras: NC0,5, NC1 e NC2. As micrografias obtidas estão mostradas nas Figuras 26, 27 e 28. Com o auxílio de 9 micrografias representativas de cada amostra, e o software *ImageJ*, realizou-se uma análise estatística de distribuição de frequência dos diâmetros das fibras em cada uma das amostras. As médias e desvio padrão dos diâmetros das amostras estão apresentados na Tabela 5.

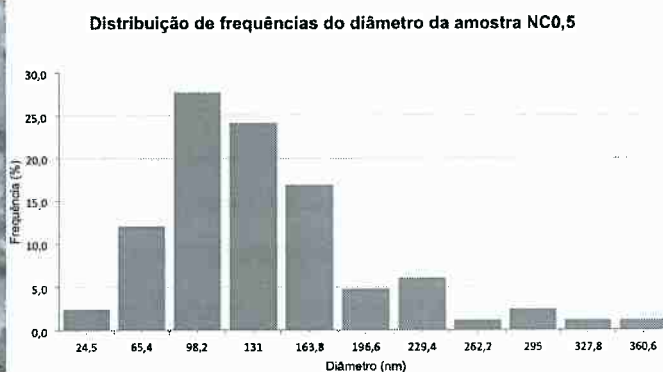
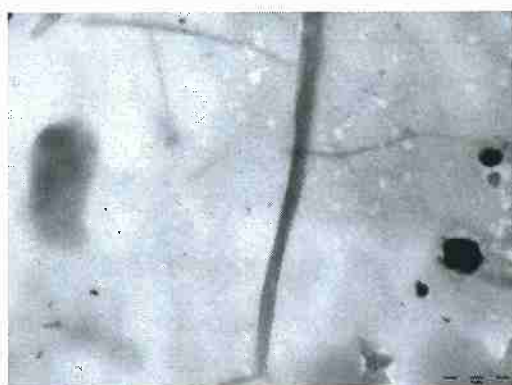


Figura 26: Micrografia da amostra NC0,5, na qual é possível observar uma nanopartícula isolada. À direita, o gráfico da distribuição de frequência dos diâmetros das fibrilas encontradas na amostra NC0,5

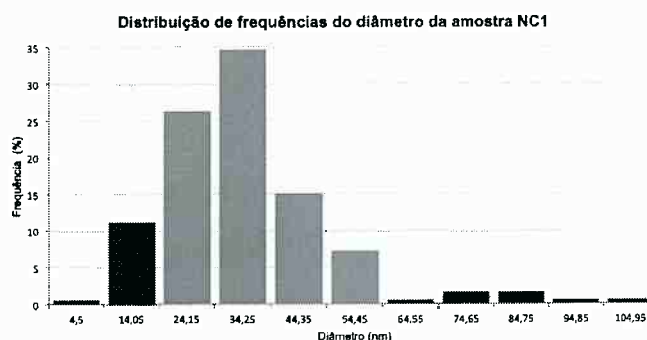


Figura 27: Micrografia da amostra NC1, na qual é possível observar a rede formada pelas fibrilas de celulose. À direita, o gráfico da distribuição de frequência dos diâmetros das fibrilas encontradas na amostra NC1.

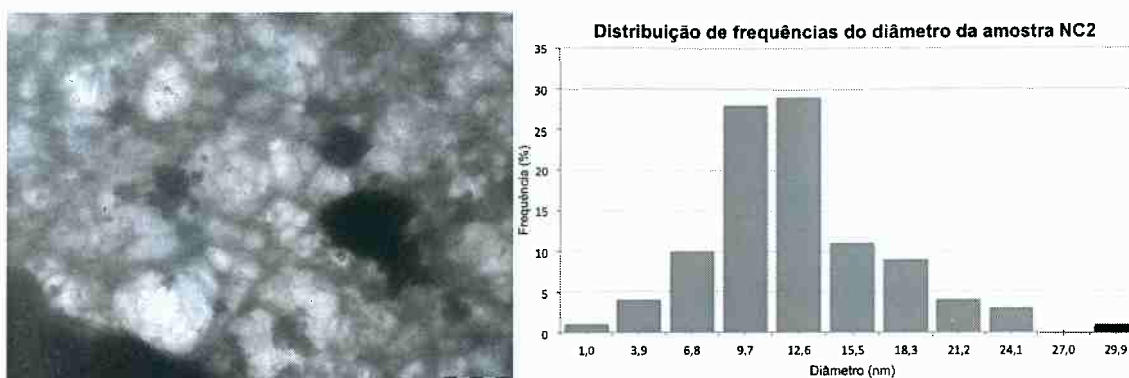


Figura 28: Micrografia da amostra NC2, na qual é possível observar a rede formada pelas fibrilas de celulose. À direita, o gráfico da distribuição de frequência dos diâmetros das fibrilas encontradas na amostra NC2.

Tabela 5: Resumo das dimensões das amostras NC0,5, NC1 e NC2

Amostra	Diâmetro médio (nm)	Desvio padrão (nm)
NC0,5	136	64
NC1	35	15
NC2	22	10

Nas micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão nota-se a formação de uma rede de microfibrilas. Na Figura 26 nota-se a presença de uma nanopartícula isolada. As Figuras 27 e 28 destacam a estrutura de rede. Nota-se a presença de microfibrilas com razão de aspecto elevada, o que facilita o entrelaçamento das mesmas e a formação de aglomerados.

Por meio da análise das micrografias é possível perceber uma visível mudança no diâmetro das fibrilas nas amostras NC0,5 para NC1. Entretanto, considerando o desvio padrão, não há diferença expressiva entre as amostras NC1 e NC2. O diâmetro médio da amostra NC0,5 é pelo menos três vezes maior que o da amostra NC1, e pelo menos seis vezes maior que o da amostra NC2, e a diferença continua sendo significativa, mesmo considerando o desvio padrão. Além disso, é importante notar a partir da análise estatística que ocorre um estreitamento na distribuição de frequências do diâmetro da amostra NC0,5 para amostra NC1, e o mesmo da amostra NC0,5 para NC2. Indicando uma maior uniformidade de morfologia para as amostras NC1 e NC2.

Conclui-se que a partir de 1 hora de moagem há a formação de uma rede de microfibras com diâmetro médio abaixo de 100 nm, na faixa de 1-100 nm, e comprimento em escala micrométrica. De acordo com a classificação descrita na

referência [27], e na Tabela 3 deste documento, os materiais obtidos a partir de 1 hora de moagem podem ser denominados de microfibras de celulose (MFCs).

5.5 Espectroscopia vibracional de absorção no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As amostras FV, FVA, FB, FBA e NCSuz foram analisadas por FTIR. As Figuras 29 e 30 mostram os resultados obtidos por meio dessa análise e a Tabela 6 resume os principais picos e bandas analisados.

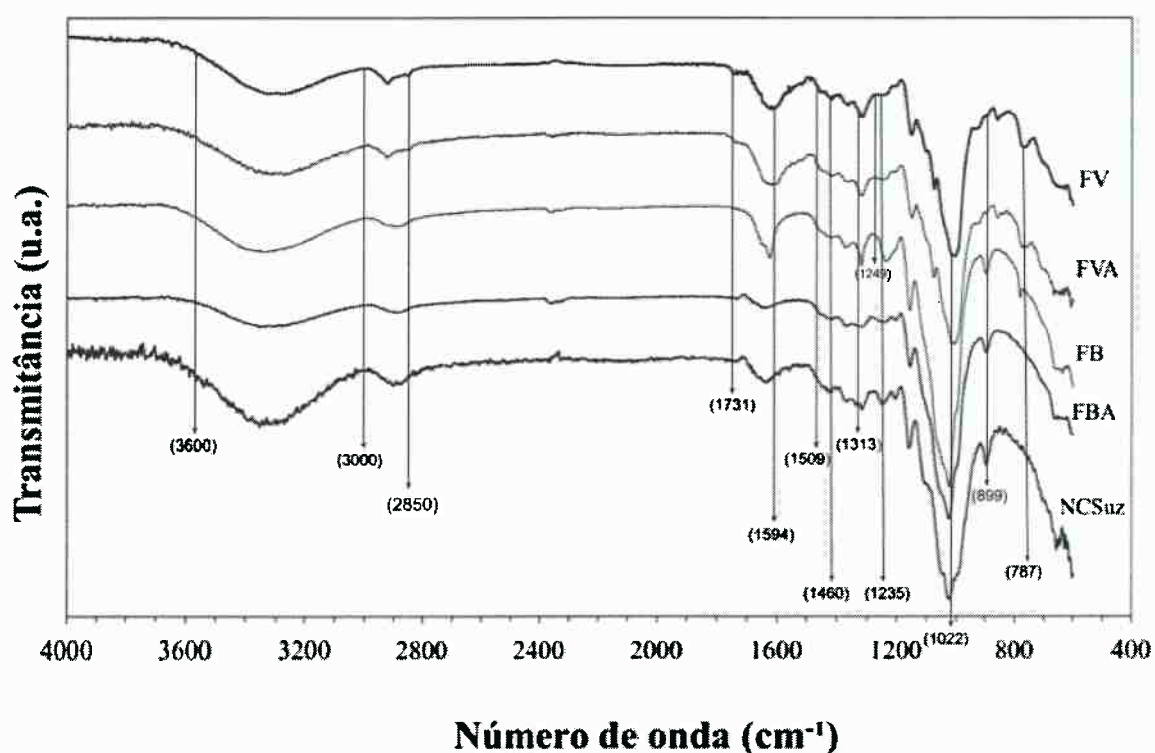


Figura 29: Curvas obtidas por FTIR para as amostras: FV ,FVA,FB,FBA, NCSuz

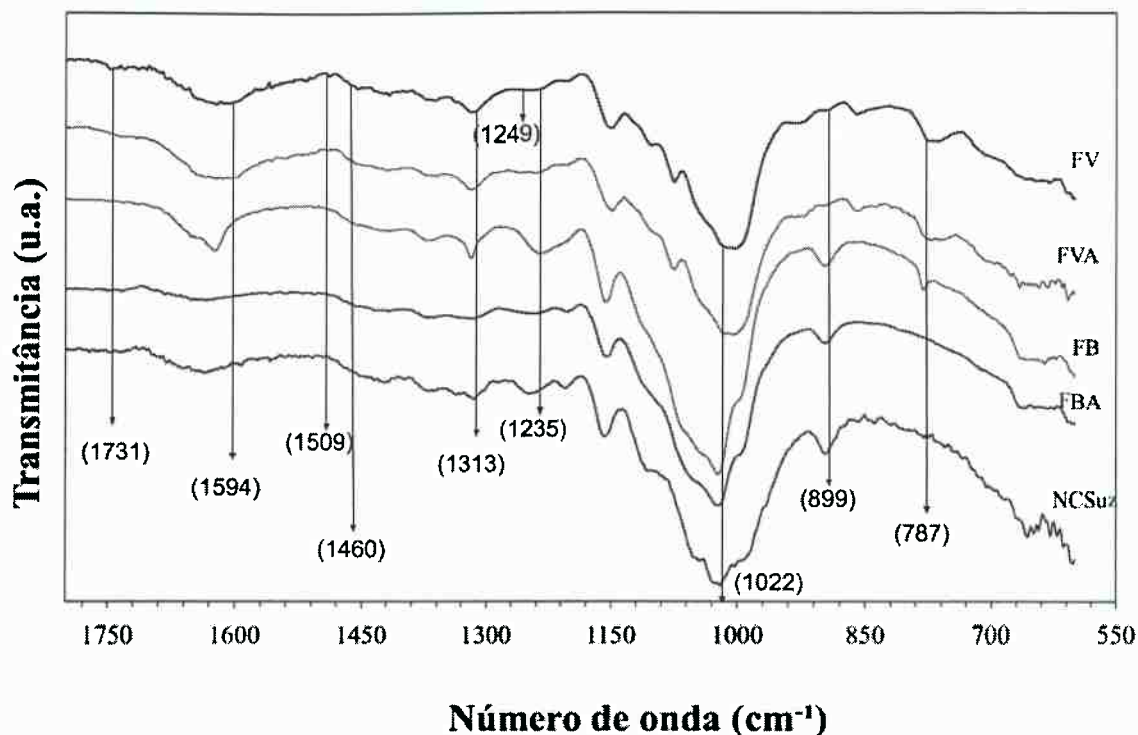


Figura 30: Curvas de FTIR com comprimento de onda variando entre 550cm⁻¹ até 1800 cm⁻¹ para as amostras: FV, FVA, FB, FBA, NCSuz.

Na Figura 29 pode-se observar uma leve redução na banda localizada em 2850 cm⁻¹ das amostras FVA, FB, FBA e NCSuz em relação à amostra FV. Esta banda é atribuída às ligações presentes na lignina e nas ceras presentes na fibra vegetal. Nota-se que a banda desaparece por completo na amostra FBA e NCSuz.

Pode-se notar redução em praticamente todas as bandas de absorção atribuídas às ligações presentes na molécula de lignina (1594 cm⁻¹ - vibração do anel aromático, 1509 cm⁻¹ - vibração do anel aromático, 1460 cm⁻¹ - deformação na ligação C-H, 1235 cm⁻¹ - respiração do anel guaiacila e 787 cm⁻¹ - deformação das ligações de C-H), para as amostras que foram tratadas quimicamente, quando comparadas com a amostra FV. Entretanto, a redução na intensidade das bandas é mais evidente para as amostras FBA e NCSuz.

As bandas características da hemicelulose (1249 cm⁻¹ e 1731 cm⁻¹) também sofreram redução em intensidade nos espectros obtidos para as amostras FB, FBA e NCSuz, em relação ao espectro da amostra FV.

A celulose possui dois picos característicos: 1022 cm⁻¹ e 899cm⁻¹. O número de onda 1022 cm⁻¹ indica a vibração C-O-C do anel da piranose, enquanto o 899cm⁻¹ representa a deformação da ligação C-H, com contribuição da vibração do anel e

flexão da ligação O-H. Ambos tornam-se mais evidentes para as amostras tratadas quimicamente (FB, FBA e NCSuz).

A partir destas análises pode-se concluir que o pré-tratamento químico realizado foi eficiente na remoção da lignina, hemicelulose e cera. Entretanto, as amostras ainda podem apresentar resíduo desses componentes. Não foi possível identificar diferença significativa entre as amostras que passaram pela etapa de lavagem com acetona e as que não passaram.

Por fim, os espectros obtidas para as amostras FBA e NCSuz apresentam resultados semelhantes, indicando que o método de preparação da polpa de celulose desenvolvido neste trabalho assemelha-se com o método comercial.

Tabela 6: Resumo das principais bandas de absorção presentes nos espectros obtidos por FTIR das amostras: FV, FVA, FB, FBA, NCSuz

Número de onda	Bandas de absorção	Referência
3000-3600 cm^{-1}	Banda representa a ligação O-H	[32]
2850 cm^{-1}	Banda de estiramento das ligações de C-H presentes na lignina e ceras	[40]
1594 cm^{-1}	Vibração do anel aromático (lignina)	[40]
1509 cm^{-1}	Vibração do anel aromático (lignina)	[40]
1460 cm^{-1}	Deformação na ligação C-H (lignina)	[40]
1235 cm^{-1}	Respiração do anel guaiacila (lignina)	[40]
787 cm^{-1}	Deformação das ligações de C-H (lignina)	[40]
1425 cm^{-1}	Flexão da ligação CH_2	[41]
1249 e 1731 cm^{-1}	Estiramento de C=O de cetona ou éster (grupo acetilester e ésteres urônicos) da hemicelulose	[32,41]
1313 cm^{-1}	Deformações assimétricas na ligação C-H	[41]
1200 - 950 cm^{-1}	Estiramento da ligação C-O	[41]
1022 cm^{-1}	Vibração C-O-C do anel da piranose	[41]
899 cm^{-1}	Deformação da ligação C-H, com contribuição da vibração do anel e flexão da ligação O-H	[32,41]

5.6 Difração de raios X (DRX)

As amostras FVA, NC0,5, NC1, NC2 e NCSuz foram analisadas por difração de raios X. As Figuras 31 e 32 mostram as curvas obtidas por meio dessa análise e a Tabela 7 resume os índices de cristalinidade calculados.

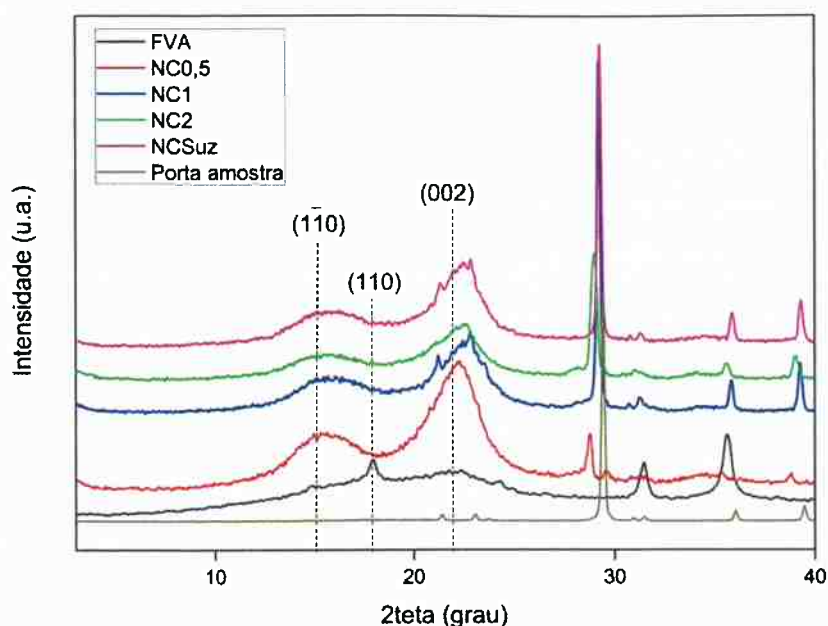


Figura 31: Curvas de DRX para as amostras de fibra virgem (FVA) e nanocelulose (NC0,5, NC1, NC2, NCSuz)

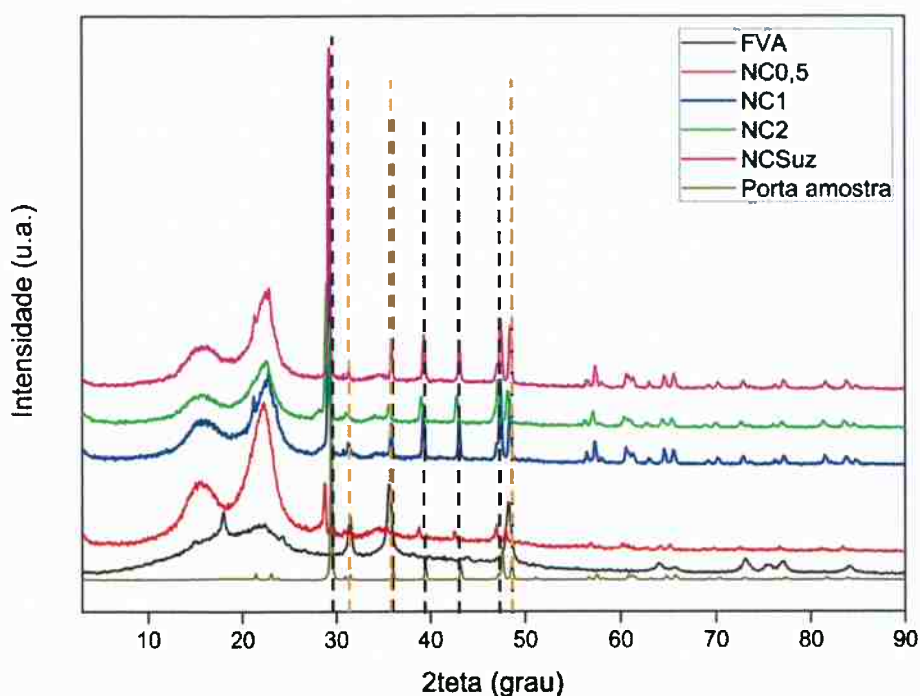


Figura 32: Curvas de DRX para as amostras de fibra virgem (FVA) e nanocelulose (NC0,5, NC1, NC2, NCSuz). Em destaque os picos referentes ao artefato ocorrido devido a interação dos raios X com a massa plástica e os picos referentes ao carbeto de tungstênio (WC).

Na Figura 31 observa-se os picos característicos da celulose tipo I [42]. O pico próximo de $2\theta = 22,2^\circ$ refere-se ao plano (002), o qual é descrito na literatura como o plano no qual ocorrem as ligações de hidrogênio entre as moléculas de celulose [17]. Este pico está presente nas curvas de todas as amostras, mas fica mais evidente para as nanoceluloses. Nota-se também os picos $2\theta = 15^\circ$ e $2\theta = 17,5^\circ$,

referentes aos planos (1 $\bar{1}$ 0) e (110) respectivamente, característico da celulose I β [8]. Estes resultados corroboram com os obtidos por microscopia, pois nanoestruturas denominadas de microfibras de celulose (MFCs) possuem estrutura cristalina da celulose I β [8]. O pico $2\theta = 17,5^\circ$ é mais intenso para a amostra de fibra de banana não tratada quimicamente, esse fenômeno também foi relatado por Pelissari *et al.* [42] e por Faradilla *et al.* [8]. Existem indicações que o plano (110) refere-se ao amido presente na bananeira, pois este pico fica menos intenso para as amostras tratadas quimicamente, indicando que o amido é parcialmente removido durante o tratamento alcalino [8].

Os outros picos presentes nas curvas são devido a artefatos e elementos de moagem. Pode-se comprovar isto observando a Figura 32, na qual estão destacados em preto os picos referentes à massa plástica. Em laranja os picos em $2\theta = 32^\circ$, $2\theta = 36^\circ$ e $2\theta = 48^\circ$, que de acordo com a literatura [43] são característicos do carbeto de tungstênio (WC), utilizado como elemento de moagem para preparação da amostra de fibra virgem (FVA).

Tabela 7: Área total dos picos referentes aos planos (101) e (002) (I_{total}), área cristalina para os mesmos picos ($I_{cristalino}$) e o índice de cristalinidade calculado para as amostras FVA, NC0,5, NC1, NC2 e NCSuz

	I_{total}	$I_{cristalino}$	Índice de cristalinidade (%)
FVA	1,94E+09	4,83E+08	24,9%
NC0,5	6,24E+09	3,49E+09	55,9%
NC1	3,06E+09	1,68E+09	55,1%
NC2	1,89E+09	1,23E+09	65,0%
NCSuz	3,23E+09	1,94E+09	60,1%

A porcentagem de estrutura cristalina na celulose nativa está entre 45 e 60% [25], sendo que a porcentagem de celulose presente na fibra de bananeira é de aproximadamente 63 a 64% [9]. Portanto os valores esperados do índice de cristalinidade da fibra virgem estão entre 28 e 38,4%. O I_c obtido para a amostra FVA foi de 24,9%, conclui-se que o resultado está próximo do esperado. O baixo índice de cristalinidade pode ser explicado pela presença de componentes como lignina e hemicelulose que são ambos polímeros amorfos.

O índice de cristalinidade aumenta da fibra virgem em relação às nanoceluloses. O aumento da cristalinidade deve-se à extração dos constituintes

não celulósicos, tais como lignina, pectinas e hemicelulose e à clivagem das microfibrilas [13]. Os valores de l_c obtidos para as NCs variam entre 55,9% à 65,0%, compatíveis com os descritos por Pelissari *et al.* [42] e Zhang *et al.* [13]. Além disso, destaca-se que a diferença entre os tempos de moagem, entre meia e uma hora, não influenciou significativamente os valores de índice de cristalinidade. Os valores só aumentaram para 2 horas de moagem.

6 CONCLUSÕES

Os resultados indicaram que as nanoestruturas obtidas a partir do pseudocaule de bananeira podem ser denominadas de microfibras de celulose, principalmente para as amostras submetidas à etapa de moagem com tempos de 1 e 2 horas. As nanoestruturas são formadas por uma rede de microfibrilas entrelaçadas, com diâmetro médio entre 1 e 100 nm e comprimento em escala micrométrica.

As micrografias obtidas por MEV permitiram observar mudanças na morfologia da fibra pré-tratada, em relação à fibra virgem. Nas micrografias das NCs notou-se a formação de uma rede, formada pelo entrelaçamento de microfibrilas, as quais apresentaram uma elevada razão de aspecto. Além disso, ocorreu contaminação das nanoceluloses pelo elemento de moagem.

A análise de FTIR permitiu concluir que o método desenvolvido para a obtenção de nanocelulose foi eficiente na remoção da lignina e hemicelulose, entretanto não há diferença significativa entre as nanoceluloses que passaram ou não pela etapa de lavagem com acetona. O método aplicado neste trabalho apresentou resultados semelhantes ao método Kraft empregado na produção industrial de celulose.

As curvas de DRX possibilitaram classificar as NCs obtidas como celulose $I\beta$, o que corrobora com os resultados morfológicos quantitativos, pois nanoestruturas denominadas de microfibras de celulose possuem este tipo de estrutura cristalina.

Por fim, é possível concluir que método de moagem no moinho de bolas é eficiente para a obtenção de microfibras de celulose. Entretanto, o método escolhido não confere energia suficiente para que sejam obtidas nanofibras de celulose e não garante uniformidade da morfologia final.

REFERÊNCIAS

- [1] RAMESH, M.; PALANIKUMAR, K. e REDDY, K. H. Plant fibre based bio-composites : Sustainable and renewable green materials. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 79, n. April 2016, p. 558–584, doi:10.1016/j.rser.2017.05.094, 2017.
- [2] THOMAS, S. et al. Natural Fibres: Structure, Properties and Applications. In: KALIA, S.; KAITH, B. S.; KAUR, I. (Eds.). **Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites: Green Chemistry and Technology**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011. p. 3–42.
- [3] ZIMNIEWSKA, M.; WLADYKA-PRZYBYLAK, M. e MANKOWSKI, J. Cellulosic Bast Fibers, Their Structure and Properties Suitable for Composite Applications. In: KALIA, S.; KAITH, B. S.; KAUR, I. (Eds.). **Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites: Green Chemistry and Technology**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011. p. 97–119.
- [4] LEAO, A. L. et al. Agro-Based Biocomposites for Industrial Applications Agro-Based Biocomposites for Industrial Applications. v. 1406, n. September, doi:10.1080/15421401003719852, 2017.
- [5] PADAM, B. S.; TIN, H. S. e CHYE, F. Y. Banana by-products : an under-utilized renewable food biomass with great potential. v. 51, n. December, p. 3527–3545, doi:10.1007/s13197-012-0861-2, 2014.
- [6] EMBRAPA. **Banana**. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/mandioca-e-fruticultura/cultivos/banana>>.
- [7] LEAO, A. L. et al. Agro-Based Biocomposites for Industrial Applications Agro-Based Biocomposites for Industrial Applications. v. 1406, n. September, doi:10.1080/15421401003719852, 2017.
- [8] FARADILLA, R. H. F. et al. Nanocellulose characteristics from the inner and outer layer of banana pseudo-stem prepared by TEMPO-mediated oxidation. **Cellulose**, v. 23, n. 5, p. 3023–3037, doi:10.1007/s10570-016-1025-8, 2016.
- [9] DEEPA, B. et al. Structure , morphology and thermal characteristics of banana nano fibers obtained by steam explosion. **Bioresource**

Technology, v. 102, n. 2, p. 1988–1997,
doi:10.1016/j.biortech.2010.09.030, 2011.

[10] CARRENO, NEFTALI L. V.; BARBOSA, ANANDA M.; NOREMBERG, BRUNO S.; SALAS, MABEL M. S. ; FERANDES, SUSANA C.M.; LABIDI, J. **Advances in Nanostructured Cellulose-based Biomaterials**. [S.l.]: Springer Nature, 2017.

[11] ACID, U. et al. Comparison of the Properties of Cellulose Nanocrystals and Cellulose Nanofibrils Isolated from Bacteria, Tunicate, and Wood Processed Using Acid, Enzymatic, Mechanical, and Oxidative Methods. **Applied Materials & Interfaces**, v. 6, p. 6127–6138, doi:10.1021/am500359f, 2014.

[12] MOON, R. J. et al. **Cellulose nanomaterials review : structure , properties and nanocomposites**. [S.l.: s.n.], 2011.

[13] ZHANG, L.; TSUZUKI, T. e WANG, X. Preparation of cellulose nanofiber from softwood pulp by ball milling. doi:10.1007/s10570-015-0582-6, 2015.

[14] SHAH, D. U. Developing plant fibre composites for structural applications by optimising composite parameters : a critical review. p. 6083–6107, doi:10.1007/s10853-013-7458-7, 2013.

[15] GRANTA DESIGN. **CES EduPack**. . Cambridge: [s.n.], 2016.

[16] OLIVEIRA, L. M. **Caracterização do compósito de borracha natural reforçado com nanocristais de celulose**. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo - [S.l.]. 2017.

[17] FELDMAN, D. Wood—chemistry, ultrastructure, reactions, by D. Fengel and G. Wegener, Walter de Gruyter, Berlin and New York, 1984, 613 pp. Price: 245 DM. **Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition**, v. 23, n. 11, p. 601–602, doi:10.1002/pol.1985.130231112, 1985.

[18] HENRIQUE, P. et al. Vegetal fibers in polymeric composites : a review. v. 25, n. 1, p. 9–22, 2015.

[19] CORDEIRO, N. et al. Chemical composition and pulping of banana pseudo-stems. v. 19, p. 147–154, doi:10.1016/j.indcrop.2003.09.001, 2004.

- [20] LI, KUN;FU, SHIYU;ZHAN, HUAIYU; ZHAN, YAO;LUCIA, L. Analysis of the chemical composition and morphological structure of banana pseudo-stem. **Bioresource Technology**, v. 5, p. 576–585, 2010.
- [21] ROWAN, J. R. C. Æ. S. J. et al. Review : current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. p. 1–33, doi:10.1007/s10853-009-3874-0, 2010.
- [22] ABRAHAM, E. e POTHAN, B. D. L. A. Physicomechanical properties of nanocomposites based on cellulose nanofibre and natural rubber latex. p. 417–427, doi:10.1007/s10570-012-9830-1, 2013.
- [23] JARNTHONG, M.;; WANG, F. e WANG, R. Preparation and Properties of Biocomposite Based on Natural Rubber and Bagasse Nanocellulose. v. 5, p. 1–4, 2015.
- [24] MATHEW, A. P. Elastomeric Nanocomposites Reinforced with Nanocellulose and Nanochitin. p. 217–234, 2017.
- [25] Cellulose. **Cellulose and Cellulose Derivatives in the Food Industry**. [S.l.]: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2014. p. 91–142.
- [26] LIN, N. e DUFRESNE, A. Nanocellulose in biomedicine : Current status and future prospect. **EUROPEAN POLYMER JOURNAL**, v. 59, p. 302–325, doi:10.1016/j.eurpolymj.2014.07.025, 2014.
- [27] CORREIA, C. A. **Obtenção e caracterização de PLA reforçado com nanocelulose**. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo - [S.l.], 2015.
- [28] YADAV, S. K. **Nanoscale materials in targeted drug delivery, theragnosis and tissue regeneration**. Singapore: Springer Nature, 2016. p. 103–121
- [29] ROWAN, J. R. C. Æ. S. J. et al. **Review : current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites**. [S.l: s.n.], 2010. p. 1–33
- [30] NECHYPORCHUK, O.;; BELGACEM, M. N. e BRAS, J. Production of cellulose nanofibrils : A review of recent advances. **Industrial Crops & Products**, v. 93, p. 2–25, doi:10.1016/j.indcrop.2016.02.016, 2016.

- [31] NECHYPORCHUK, O.; BELGACEM, M. N. e BRAS, J. Production of cellulose nanofibrils : A review of recent advances. **Industrial Crops & Products**, v. 93, p. 2–25, doi:10.1016/j.indcrop.2016.02.016, 2016.
- [32] LI, W. et al. Characterization of cellulose from banana pseudo-stem by heterogeneous liquefaction. **Carbohydrate Polymers**, v. 132, p. 513–519, doi:10.1016/j.carbpol.2015.06.066, 2015.
- [33] LI, W. et al. Nanocellulose fibrils isolated from BHKP using ultrasonication and their reinforcing properties in transparent poly (vinyl alcohol) films. doi:10.1007/s10965-013-0210-9, 2013.
- [34] SILVÉRIO, F. O. et al. METODOLOGIA DE EXTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO DO TEOR DE EXTRATIVOS EM MADEIRA DE EUCALIPTO. **Sociedade de Investigações Florestais**, v. 30, p. 1009–1016, 2006.
- [35] WALKINSHAW, J. **Sampling and preparing wood for analysis (Proposed revision of T 257 cm-02 as a Standard Practice)**. . [S.l.: s.n.], 2012.
- [36] RATHORE, A. e PRADHAN, M. K. Hybrid Cellulose Bionanocomposites from banana and jute fibre : A Review of Preparation , Properties and Applications. **Materials Today: Proceedings**, v. 4, p. 3942–3951, 2017.
- [37] ADINUGRAHA, M. P. e MARSENO, D. W. Synthesis and characterization of sodium carboxymethylcellulose from cavendish banana pseudo stem (Musa cavendishii LAMBERT). **Carbohydrate Polymers**, v. 62, p. 164–169, doi:10.1016/j.carbpol.2005.07.019, 2005.
- [38] TRINDADE, W. G. et al. Thermoset Phenolic Matrices Reinforced with Unmodified and Surface-Grafted Furfuryl Alcohol Sugar Cane Bagasse and Curaua Fibers : Properties of Fibers and Composites. **Biomacromolecules**, v. 6, p. 2485–2496, 2005.
- [39] RULAND, W. X-ray determination of crystallinity and diffuse disorder scattering. **Acta Crystallographica**, v. 14, n. 11, p. 1180–1185, doi:10.1107/S0365110X61003429, [S.d.].
- [40] ZULUAGA, R. et al. Cellulose microfibrils from banana rachis : Effect of alkaline treatments on structural and morphological features. **Carbohydrate Polymers**, v. 76, n. 1, p. 51–59, doi:10.1016/j.carbpol.2008.09.024, 2009.

- [41] GUTHRIE, J. T. Cellulose microfibrils produced from banana plant wastes : Isolation and characterization. **Carbohydrate Polymers**, v. 80, n. 3, p. 852–859, doi:10.1016/j.carbpol.2009.12.043, 2010.
- [42] PELISSARI, F.;; MENEGALLI, F. C. e SOBRAL, P. J. do A. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from banana peels. **Springer**, n. December, doi:10.1007/s10570-013-0138-6, 2013.
- [43] MARQUES, C. M. F. G.;; BOBROVNITCHII, G. S. e HOLANDA, J. N. . Análise de fases por difração de raios X de WC-10%Co dopado com terras-raras obtido sob alta pressão. **RevistaMatéria**, v. 18, p. 10–18, 2013.

ANEXO A - ESTRUTURA DA CELULOSE E LIGNINA

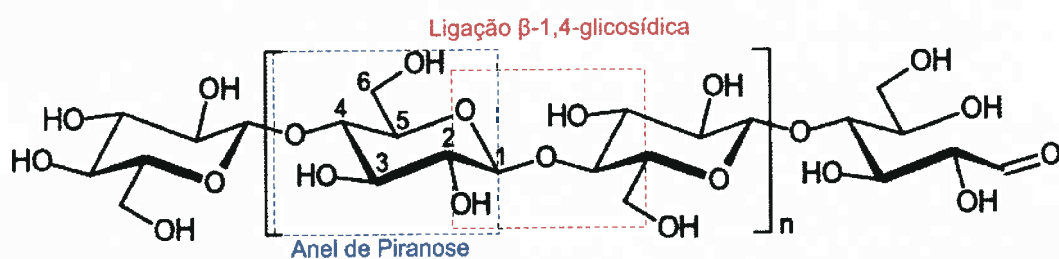


Figura 33: Estrutura de uma molécula de celulose, na qual está destacada em vermelho a ligação β -1,4-glicosídica e em azul o anel de piranose. Adaptado de [31].

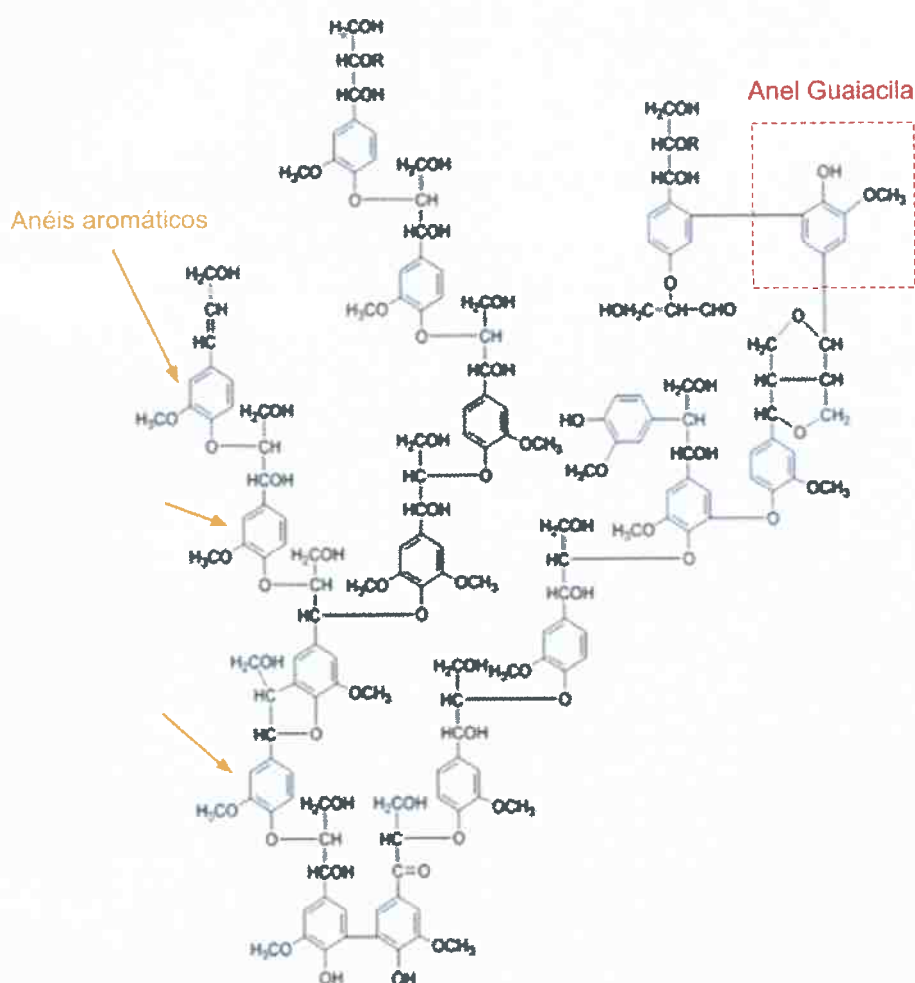


Figura 34: Estrutura simplificada da molécula de lignina, na qual está destacada em vermelho o anel guaiacila e em amarelo os anéis aromáticos. Adaptado de [17].