

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

ANDRÉ LUÍS SOUSA PEREIRA

EXTRAÇÃO DE NANOCELULOSE DE FIBRAS VEGETAIS

FORTALEZA

2010

ANDRÉ LUÍS SOUSA PEREIRA

EXTRAÇÃO DE NANOCELULOSE DE FIBRAS VEGETAIS

Monografia submetida à Coordenação do Curso de Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do grau de Graduado em Engenharia Química.

Orientadores:

Dra. Morsyleide de Freitas Rosa

Prof. Dr. Rodrigo Silveira Vieira

FORTALEZA

2010

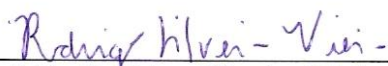
ANDRÉ LUÍS SOUSA PEREIRA

EXTRAÇÃO DE NANOCELULOSE DE FIBRAS VEGETAIS

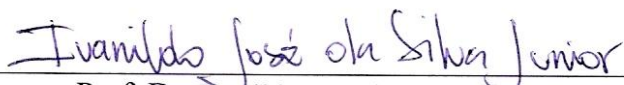
Trabalho Final de Curso submetido à Coordenação do Curso de Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do grau de Graduado em Engenharia Química.

Aprovado em 24 / 06 / 2010.

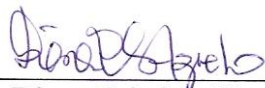
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Rodrigo Silveira Vieira (Orientador)
Universidade Federal do Ceará-UFC



Prof. Dr. Ivanildo José da Silva Junior
Universidade Federal do Ceará-UFC



Prof. Dra. Diana Cristina Silva de Azevedo
Universidade Federal do Ceará-UFC

Aos meus Pais, que sempre
me apoiaram em todos os momentos
da minha vida.

AGRADECIMENTOS

A pesquisadora Dra. Morsyleide Freitas Rosa (Embrapa - cnpat) pela amizade e orientação ao longo de todo o trabalho.

Ao Prof. Dr. Rodrigo Silveira Vieira pela orientação durante a construção deste trabalho.

Aos meus amigos e colegas do Laboratório de Gestão Ambiental - LGA (Adriana, Alex, Aline, Amanda, Ana Cláudia, Camila, Edna, Flávio, Gleyciara, Marcelo, Michael, Morgana, Nágila e Rayane).

À Lílían, técnica responsável do LGA, pela amizade, pelos conselhos e pela ajuda durante os procedimentos.

Ao Diego, também do LGA, pela análise termogravimétrica, pela microscopia eletrônica de varredura e pela amizade.

Ao João Paulo (Embrapa - cnpa) pelas caracterizações químicas, pela microscopia eletrônica de transmissão e pela amizade.

Aos meus amigos Jeferson e Cíntia por ajudarem a completar este trabalho.

RESUMO

A busca por novos materiais leva em conta fatores como necessidade e sustentabilidade. Atualmente estudos têm sido realizados para criar processos mais limpos, com utilização de matérias-primas renováveis, gerando produtos não agressivos ao meio ambiente, sem perder em qualidade ou desempenho. A extração de nanocelulose de fibras vegetais e a sua incorporação em matrizes para fabricação de compósitos é um exemplo. Os resíduos agroindustriais são uma ótima fonte de matéria-prima, principalmente no caso da bananicultura, cujos resíduos são inevitavelmente provenientes do ciclo de vida característico da planta, onde a não utilização dos resíduos pode levar o aparecimento de organismos causadores de doenças e também a contaminação do ambiente. A extração de nanocelulose é bastante investigada, e adaptações foram feitas a partir de alguns trabalhos vistos na literatura. A fonte das fibras foi o pseudocaule da bananeira, cujas fibras foram secas, moídas e classificadas. A extração foi realizada por hidrólise ácida, e para melhor ação do ácido, tratamentos químicos, mercerização com hidróxido de sódio e branqueamento com peróxido de hidrogênio e hidróxido de sódio, foram realizados para remoção de componentes que envolvem as fibras, na maior parte lignina e hemicelulose. Para investigação dos resultados, foram realizadas várias caracterizações. A caracterização química revelou um alto conteúdo de cinzas e extrativos, que foram em grande parte removidos após os tratamentos químicos. Os teores de lignina e hemicelulose também diminuíram, aumentando a quantidade de celulose. A análise termogravimétrica revelou um aumento do desempenho da fibra diante da degradação oxidativa após os tratamentos, onde a nanocelulose também mostrou resistência, embora parte desta seja atribuída a lignina residual. A microscopia eletrônica por varredura mostrou uma remoção de material com exposição parcial das fibras. A microscopia eletrônica por transmissão revelou a formação de um reticulado tridimensional pelas nanofibras: o hidrogel, que devido às propriedades hidrofílicas e por formar redes, é amplamente utilizado, comprovando que a extração de nanocelulose do pseudocaule da bananeira mostrou ser uma alternativa para o aproveitamento de resíduos agroindustriais.

ABSTRACT

The search for new materials takes into account factors such as need and sustainability. Currently studies have been done to create cleaner processes, using renewable raw materials, producing products not harmful to the environment, without losing quality or performance. Nanocelulose extraction of vegetable fibers and their incorporation into arrays for the production of composites is an example. The agro-industrial residues are a great source of raw material, especially in the case of banana, whose remnants are inevitably from the life cycle characteristic of the plant, where the non-use of waste can cause the onset of disease-causing organisms and also contamination the environment. The extraction of nanocelulose is very studied, and adjustments were made based on some work visas in the literature. The source of the fibers was the pseudostem of banana, the fibers were dried and sorted. The extraction was performed by acid hydrolysis, and for best action of acid, chemical treatments with sodium hydroxide mercerization and bleaching with hydrogen peroxide and sodium hydroxide were performed to remove components that involve the fibers, mostly lignin and hemicellulose. For investigation results, there were several characterizations. The chemical characterization revealed a high content of ash and extractives, which were largely removed after the chemical treatments. The lignin and hemicellulose also decreased by increasing the amount of cellulose. Thermogravimetric analysis revealed an increase in the performance of the fiber on the oxidative damage after treatment, where nanocelulose also showed strength, although part of this is attributed to residual lignin. The scanning electron microscopy showed a stock removal with partial exposure of the fibers. By transmission electron microscopy revealed the formation of a three-dimensional lattice by nanofibers: the hydrogel, which due to the hydrophilic properties and forming networks, is widely used, demonstrating that the extraction of banana pseudostem nanocelulose be an alternative to the use of agro-industrial residues.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	2
2.1. Fibras vegetais	2
2.1.1.Estrutura das plantas.....	2
2.1.2.Celulose, hemicelulose e lignina	3
2.2. Morfologia, ciclo de vida e alguns aspectos econômicos sobre a bananeira	7
2.2.1.Morfologia da bananeira.....	8
2.2.2.Ciclo de vida da bananeira.....	10
2.2.3.Aspectos econômicos	11
2.3. Tratamentos químicos das fibras vegetais	12
2.4. Aplicações para a nanocelulose	13
2.5 Estado da arte	14
3. OBJETIVOS.....	17
4. MATERIAIS, MÉTODOS E CARACTERIZAÇÃO	18
4.1. Tratamento da fibra.....	20
4.1.1.Mercerização	20
4.1.2.Branqueamento.....	20
4.2. Extração de nanocristais de celulose	21
4.3. Caracterização química	22
4.3.1.Determinação do teor percentual de umidade	22
4.3.2.Determinação do teor percentual de cinzas	23
4.3.3.Determinação do teor percentual de extrativos	24
4.3.4.Determinação do teor percentual de holocelulose.....	26
4.3.5.Determinação do teor percentual de alfacelulose.....	27
4.4. Microscopia eletrônica de varredura	30
4.5. Microscopia eletrônica de transmissão	32
4.6. Análise termogravimétrica.....	32
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
5.1. Caracterização química	33
5.2. Microscopia eletrônica de varredura	34
5.3. Microscopia eletrônica de transmissão	37
5.4. Análise termogravimétrica.....	39
6. CONCLUSÃO	42
REFERÊNCIAS	43

1. INTRODUÇÃO

A busca por novos materiais leva em conta fatores como necessidade, sustentabilidade e impactos sobre a economia, sobre a vida das pessoas e sobre o meio ambiente, onde há sempre um balanço entre perdas e ganhos entre esses fatores. Pesquisa e desenvolvimento são realizados para otimizá-los, e um dos aspectos analisados é a substituição ou incorporação de novos materiais. Um bom exemplo é a utilização de fibras naturais na fabricação de compósitos para substituição de fibra de vidro ou plásticos. Fibras vegetais são renováveis, degradáveis e não apresentam riscos à saúde, mas são muito difíceis de se misturar com alguns materiais devido às propriedades tanto da fibra quanto do material utilizado. A interatividade fibra-matriz e a estabilidade térmica são alguns dos problemas. A nanotecnologia, manipulação de materiais com pelo menos uma dimensão de 100 nm ou menor, e a nanociência, ciência que estuda propriedades nas mesmas condições, estão sendo aplicadas para solucionar esses problemas. ^[1,2] Muitas variedades de plantas existentes no Brasil já foram utilizadas em pesquisas de novos materiais, tais como o coco, ^[3] sisal, ^[4] bagaço de cana-de-açúcar ^[5] e bananeira. ^[6-11] Quanto à matéria-prima, o Brasil apresenta várias fontes, principalmente após a colheita em grandes lavouras. No caso da bananicultura, há uma grande geração de resíduos devido ao próprio ciclo de vida da planta, onde ocorre uma degradação do caule e das folhas após a retirada dos frutos. Desse modo, quando não são aproveitados para alimentação animal, adubação ou mesmo artesanato, os resíduos são depositados em outros lugares de maneira inadequada, podendo causar doenças ou contaminação do ambiente. Encontrar uma maneira de incorporar a fibra à matriz depende muito da aplicação, mas neste trabalho o objetivo principal é obter nanoestruturas de celulose a partir do pseudocaule da bananeira, e, observar as mudanças das propriedades da fibra, quanto a tratamentos químicos para remoção de lignina, hemicelulose e outros componentes da celulose. Estas modificações químicas impostas a celulose serão caracterizadas utilizando diferentes técnicas como: microscopia eletrônica de varredura e transmissão e análises termogravimétricas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Fibras vegetais

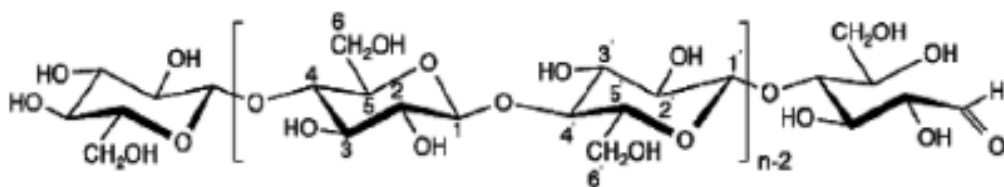
Fibras vegetais são renováveis, degradáveis e não apresentam riscos à saúde, mas são muito difíceis de se misturar com alguns materiais devido às propriedades tanto da fibra quanto do material utilizado.

2.1.1. Estrutura das plantas

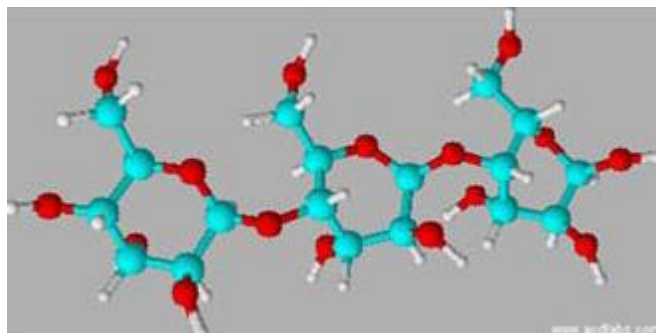
A estrutura das plantas é constituída de um conjunto de tecidos que são formados do centro para as extremidades da planta. Tomando uma seção transversal de um tronco de madeira, temos a medula, onde se encontram os tecidos mais jovens, o alburno, com células vivas com função de transporte de fluidos, o cerne, composto de células mortas vindas do alburno e com a função de suporte mecânico, e a casca com a função de proteção do tronco. Estes tecidos são formados por fibras compostas de várias células. ^[1] Cada célula possui uma parede celular formada de várias camadas: primária (P), secundária (S) e terciária (T). As camadas P e T são formadas por feixes de nanofibras desordenadas. A camada S divide-se em camadas S1, S2 e S3, sendo a S2 a dominante e formada de feixes de nanofibras orientadas lado a lado formando um ângulo agudo com o eixo do feixe, causando um aumento à resistência mecânica, característica da fibra de celulose, ^[12] sendo o feixe envolto em uma matriz de hemicelulose e lignina. Cada nanofibra é composta de regiões cristalinas, resultante da ação combinada da biopolimerização e cristalização da celulose via processos enzimáticos, e regiões amorfas, resultantes da má formação da estrutura devido à alteração no processo de cristalização. ^[13]

2.1.2. Celulose, hemicelulose e lignina

A celulose, $(C_6H_{10}O_5)_n$, é o polímero natural mais abundante do planeta, tendo uma taxa de regeneração de mais de 1000 t/ano no mundo via fotossíntese. É um polímero linear da β -(1 $\rightarrow$ 4)-D-glucopirranose,^[4] um polissacarídeo regular construído de unidades repetidas de D-glucopirranose por ligações 1,4- β glucosídicas.^[12] Forma longas cadeias, chamadas fibras elementais, com ligações intermoleculares por pontes de hidrogênio e forças de van der Waals. A hemicelulose e a lignina envolvem as microfibras, formadas de fibras elementais.^[15] A celulose nativa, a mais abundante, foi denominada celulose I, e possui duas conformações, as celulosas I_α e I_β . A partir dessas formas, é possível conseguir mais cinco formas: celulose II, III_1 , III_2 , IV_1 e IV_2 . Devido a estabilidade, a celulose I_α transforma-se em I_β sob tratamento térmico. Com um tratamento alcalino utilizando NaOH, ambas transformam-se em celulose II. Em contato com NH_3 as formas nativas transformam-se em celulose III_1 , sendo reversível para a celulose I_β com aquecimento. Com glicerol a 260°C a celulose II transforma-se em celulose III_2 , numa reação reversível. Com glicerol a 260°C a celulose III_1 transforma-se em celulose IV_1 , sob determinadas condições a celulose III_2 transforma-se em IV_2 .^[13]



(a)



(b)

Figura 1 – (a) Estrutura molecular da celulose;^[22] (b) Estrutura molecular tridimensional da celulose.^[4]

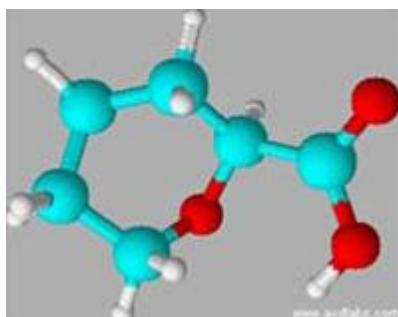
A hemicelulose é um polímero carboidrato complexo, um polissacarídeo de peso molecular inferior a da celulose, de fórmula química não definida, altamente ramificada e aleatória, formada de diferentes tipos de sacarídeos, tais como a D-xilose, a D-manose, a D-galactose, a D-glucose, a L-arabinose, ácidos 4-O-metil-glucorônico, D-galacturônico e D-glucorônico. Sua estrutura é definida como amorfa.^[4] A principal diferença com a celulose é que a hemicelulose tem ramificações com cadeias curtas laterais constituídas por diferentes açúcares. Em contraste com a celulose, são polímeros facilmente hidrolisáveis. Eles não formam agregados, mesmo quando são co-cristalizados com cadeias de celulose.^[14]



(a)



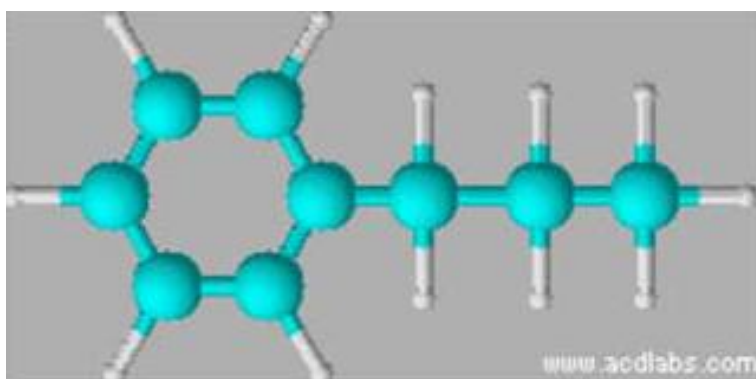
(b)



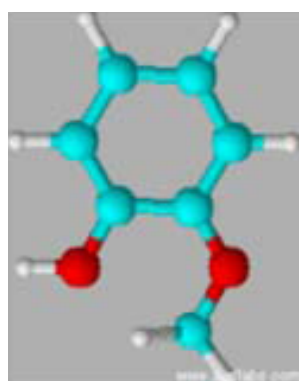
(c)

Figura 2 – Estruturas moleculares tridimensionais dos constituintes da hemicelulose(a) D-xilose, (b) D-glucose e (c) ácido D-glucurônico. ^[4]

A lignina, depois da celulose, é o segundo polímero mais abundante na natureza e está presente na parede celular, conferindo suporte estrutural, impermeabilidade e resistência contra ataques microbianos e estresse oxidativo. Estruturalmente, a lignina é um heteropolímero amorfo, não solúvel em água e opticamente inativo, que consiste de unidades de fenilpropanos unidos por diferentes tipos de ligações. O polímero é sintetizado através da geração de radicais livres, que são liberados na desidrogenação, mediados pela peroxidase, de três álcoois fenil propiônicos: álcool coniferílico (guaiacil propanol), álcool cumarílico (p-hidroxifenil propanol) e álcool sinapílico (siringil propanol). O álcool coniferílico é o componente principal de ligninas de madeira macia, enquanto álcoois guaiacílico e siringílico são os principais constituintes da lignina de madeira. O resultado final desta polimerização é uma estrutura heterogênea cujas unidades básicas estão ligadas por ligações C-C e aril-éter, com o éter aril-glicerol β -aril sendo a estrutura predominante. ^[14]



(a)



(b)



(c)

Figura 3 — Estruturas moleculares tridimensionais dos constituintes da lignina. (a) fenilpropano; (b) álcoolis guaiacílico; (c) siringílico. ^[4]

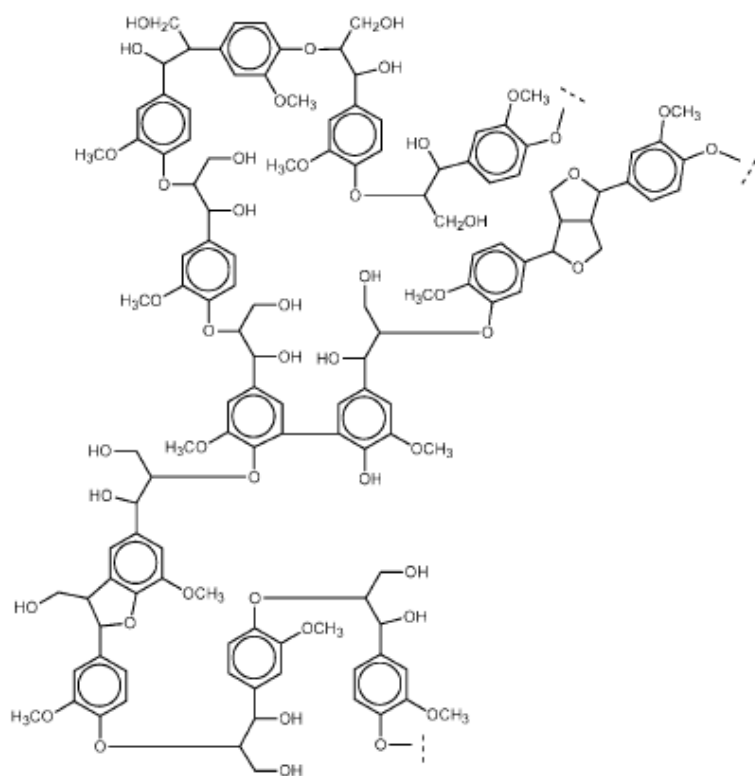


Figura 4 – Estrutura molecular da lignina ^[14]

2.2. Morfologia, ciclo de vida e alguns aspectos econômicos sobre a bananeira

Uma planta possui várias partes que podem ser utilizadas como matéria-prima, desse modo é necessário entender um pouco sobre essas divisões, não de uma maneira aprofundada, mas com uma breve descrição. É preciso também notar que a bananeira possui um ciclo de vida diferenciado, ^[15] e este é um dos motivos para que seus resíduos sejam utilizados.

2.2.1. Morfologia da bananeira



Figura 5 – Desenho esquemático da Bananeira (Embrapa - CNPTIA)^[16].

A bananeira é um vegetal herbáceo completo, pois apresenta raiz, caule, folhas, flores, frutos e sementes. Possui diversas variedades, sendo uma parte delas produtora de frutos. Quanto ao tamanho é dividida em porte baixo, com 2 metros de altura, porte médio, de 2 a 3,5 metros, e porte alto, com mais de 3,5 metros. A espécie analisada foi a *Musa sapientum*, frutífera que engloba os tipos Gros Michel, São Tomé, Figo Vermelho, Figo, Cinza, Maçã, Prata, Pacovan e Enxerto.

A planta é dividida em:

a) Rizoma (Caule Subterrâneo)

É a parte da bananeira onde todos os órgãos se apóiam direta ou indiretamente. Fazendo-se um corte vertical passando pelo centro de um rizoma da bananeira, que já emitiu mais de 20% de suas folhas, pode-se identificar perfeitamente, o córtex e o cilindro central que, envolvido pelo córtex, é bastante fibroso, e é nele que as raízes se formam. Implantado acima no cilindro central, encontra-se a gema apical de crescimento.

b) Raízes

As raízes têm origem no cilindro central do rizoma. A bananeira gera raízes continuamente apenas até a diferenciação floral, simultaneamente com o processo de formação de folhas.

c) Gema Apical de Crescimento

É um conjunto de células meristemáticas, localizado no centro do colo da bananeira, e é responsável pela formação das folhas e das gemas laterais de brotação.

d) Folhas

É do pequeno cone foliar formado que têm origem todas as partes componentes da folha, ou seja, bainha, pecíolo, páginas foliares, nervura e aguilhão (ou "pavio").

As bainhas das folhas da bananeira têm grande importância, pois são elas que, embricadas, formam o pseudocaule, o sustentáculo do cacho.

e) Pseudocaule

O pseudocaule da bananeira é um estipe. Seu comprimento, que representa a altura da planta, é igual a distância do solo até o topo da roseta foliar (região delimitada entre o ponto onde a folha mais velha se separa do pseudocaule, até onde a folha mais nova está se abrindo). É através do pseudocaule que a inflorescência ganha o exterior da planta. No interior do pseudocaule da planta que já emitiu a inflorescência encontra-se o palmito, constituído pelo alongamento do cilindro central do rizoma.

f) Inflorescência

Depois de gerar o total de folhas e gemas laterais, a gema apical cessa esta atividade, devido a uma série de fatores hormonais. A gema apical se transforma no órgão de frutificação da bananeira: a inflorescência. Este processo ocorre quando cerca de 60% de todas as folhas (jovens e adultas) que a gema apical gerou já se abriram para o exterior. Os 40% restantes já estão formadas, mas permanecem em desenvolvimento dentro do pseudocaule. A inflorescência vai formar o cacho da bananeira.

g) Cacho

O cacho é constituído de engaço, ráquis, pencas de bananas e botão floral.

Engaço: botanicamente é o pedúnculo da inflorescência. O engaço tem início no ponto de fixação da última folha e termina na inserção da primeira penca.

Ráquis: definido botanicamente como eixo de inflorescência. É no ráquis que se inserem as flores. Inicia-se a partir do ponto de inserção da primeira penca e

termina no botão floral. Pode ser dividida em ráquis feminino, onde se inserem as flores femininas e ráquis masculino, onde se inserem as flores masculinas.

Botão Floral: ou coração é o conjunto de flores masculinas ainda em desenvolvimento. Pode-se dizer que o coração é a gema apical de crescimento, modificada, que ganhou o exterior.

Pencas: é o conjunto de frutos (dedos), reunidos pelos seus pedúnculos em duas fileiras horizontais e paralelas.

2.2.2. Ciclo de vida da bananeira

A bananeira como todas as plantas, tem um ciclo de vida definido que se inicia com a formação do rebento e seu aparecimento ao nível do solo. Com seu crescimento há a formação da planta, que irá produzir um cacho cujos frutos se desenvolvem, amadurecem e caem, verificando-se em seguida o secamento de todas as suas folhas, quando se diz que a planta morreu.

A bananeira propaga-se normalmente pela emissão de novos rebentos. Como esse processo é contínuo, uma bananeira adulta apresenta sempre ao seu redor, em condições naturais, outras bananeiras em diversos estágios de desenvolvimento. Este conjunto de bananeiras integradas, com diferentes idades e oriundas de uma única planta denomina-se "touceira".

Esta característica de constante renovação das plantas permite dizer que os bananais têm vida permanente.

Botanicamente as touceiras são formadas por rebentos que constituem a primeira, segunda, terceira, etc., geração da muda original, e que recebem popularmente as denominações de:

a) Mãe: é a planta mais velha da touceira. Ela perde a denominação de mãe após a colheita.

b) Filho: é todo o rebento originário de uma gema localizada no rizoma da planta mãe. Neto: é todo rebento originário do filho.

c) Irmão: é todo rebento que se forma devido ao desenvolvimento de uma segunda gema de um mesmo rizoma.

d) Família: é um conjunto de rizomas interligados e descendentes representados pela mãe, um filho e um neto, onde todos os demais rebentos foram eliminados.

Obs.: Após a colheita da planta mãe, a planta filho assume a posição desta, e a planta neto por sua vez assume a posição da planta filho e, assim, sucessivamente.

Na prática, define-se como ciclo vegetativo de uma bananeira o período compreendido entre sua brotação até a colheita de sua produção. Por ciclo de produção, entende-se o período decorrido entre a colheita do cacho da planta mãe até a colheita do cacho da planta filho. Os ciclos vegetativos e de produção são afetados por todos os fatores que atuam direta ou indiretamente na fisiologia da bananeira, ou seja, os fatores solo e clima e algumas técnicas culturais, principalmente métodos de desbaste e espaçamentos adotados.

2.2.3. Aspectos econômicos

A banana é uma das frutas mais populares do mundo. Em termos de exportação fica em segundo lugar, perdendo somente para as frutas cítricas. Em 2006 foram exportadas 16,8 milhões de toneladas. Em 2007, 130 países produziram a fruta, sendo que 10 países foram responsáveis por mais de 75% da produção. Entre 2003 e 2007 a Índia liderou com 21% da produção mundial, Brasil, China e Filipinas empataram com 9%, Equador produziu 8% e Indonésia 7%.^[17]

A produção brasileira de banana em 2007 foi de 7.098.353 de toneladas, onde a região nordeste participou com 40,10%, seguidas das regiões sudeste com 28,22%, norte com 14,35%, sul com 14,04% e centro-oeste com 3,29%. O estado líder foi a Bahia com 1.386.016 de toneladas, seguido de São Paulo com 1.121.261 de toneladas. O Ceará ficou em sexto com 385.455 toneladas.^[18]

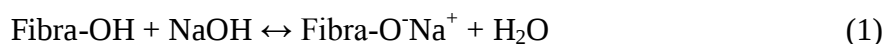
A colheita da banana gera muitos resíduos. Segundo Soffner (2001),^[19] são gerados 200 t/ha/ano. Os resíduos incluem o pseudocaule, o engaço e as folhas, que geralmente são incorporados ao solo, como cobertura morta para manter a umidade e evitar a erosão, controle de ervas daninhas e fonte de nutrientes para o próprio bananal. Mas, caso não haja um controle ou manejo correto, tais resíduos provocam o desenvolvimento de organismos biodeterioradores e/ou atraindo animais peçonhentos.

Para contornar estes problemas e ao mesmo tempo agregar valor ao resíduo, algumas práticas já têm sido utilizadas há muito tempo nos países produtores da fruta, como o Brasil, Equador, Costa Rica e Filipinas. A fabricação de cordas, chapéis, tapetes e até de papel foi um meio simples e barato que a população encontrou para lucrar sem muitos gastos.

2.3. Tratamentos químicos de fibras vegetais

Ao se trabalhar com fibras vegetais sempre há uma preocupação sobre o comportamento final do compósito. Em alguns estudos a fibra *in natura* é degradada formando fissuras, devido o ataque químico dos componentes da matriz à lignina e à hemicelulose. Quanto aos nanocristais de celulose, a eficiência do ataque ácido às regiões amorfas depende de quão isolada a nanofibra de celulose está, pois uma quebra não completa gera uma rede tridimensional conhecida por hidrogel, ^[20] quando na verdade o objetivo é obter uma dispersão coloidal de nanocristais. Embora tratamentos químicos sejam eficientes no isolamento das nanofibras de celulose, o ataque ácido definirá o aspecto final, tanto no tamanho das partículas como na aparência da solução.

Existem vários tratamentos na literatura. Um deles é o tratamento alcalino, referido em alguns trabalhos como mercerização ^[3,21]. Constitui-se basicamente de imersão da fibra em NaOH, o que é comumente visto, sob forte agitação. Neste processo ocorre remoção de lignina, hemicelulose e outros componentes da fibra. Dependendo das condições a remoção pode ser desde branda até a degradação. Fatores como concentração da solução, proporção fibra/solução, tempo de exposição e temperatura são bastante estudados. ^[5, 11, 9, 22, 23, 24] A reação é a que segue:



Outro tratamento, utilizado em indústrias de papel e celulose, é o branqueamento. Ao se aplicar peróxido de hidrogênio a fibra ganha valor, pois há eliminação de componentes que conferem a cor natural. Dependendo das condições a fibra pode conter alguns traços de resíduos, como a hemicelulose e a lignina. Vários

fatores, tais como o uso de outra solução em parte com o peróxido, a concentração, o tempo de exposição e a temperatura são investigados. ^[11, 23, 25]

O tratamento ácido, diminuição ácida ou simplesmente hidrólise ácida, é utilizado para quebrar as microfibras em nanocristais. ^[1, 3, 26] Os íons hidrônio atacam as regiões amorfas das nanofibras, de menor densidade e maior área de contato devido a desorganização das nanofibras causando uma clivagem hidrolítica das ligações glicosídicas, liberando a região cristalina. O ácido sulfúrico é comumente utilizado, pois gera uma solução coloidal estável, provocada pela repulsão eletrostática entre os nanocristais, causada pela carga superficial negativa obtida da substituição dos grupos hidroxila por grupos sulfatos, após hidrólise. Já foi reportado que a utilização de ácido clorídrico não provoca o mesmo efeito, isto é, carregar a superfície dos nanocristais. Com ácido sulfúrico os nanocristais não precipitam nem floculam. Fatores como o ácido utilizado, a concentração do ácido, tempo de hidrólise e temperatura podem determinar o tamanho dos nanocristais, o rendimento e a qualidade da solução dos nanocristais.

2.4. Aplicações para a nanocelulose

Dependendo do procedimento utilizado, a nanocelulose obtida pode estar na forma de nanocristais, *nanorods*, *nanowhiskers* e/ou nanofibras. Os nanocristais são uma denominação mais utilizada para a matéria-prima na zona cristalina. Após a hidrólise, os nanocristais são liberados e podem tornar-se *nanorods*, ou nanoagulhas, cristais retos; *nanowhiskers*, nanocristais curvos, numa tradução mais direta, como bigodes de gato; e nanofibras, quando possuem um grande comprimento, sendo que para ser considerado nano, uma das dimensões precisa estar nesta escala.

Dependendo da matéria-prima e das condições de hidrólise, vários tamanhos podem ser obtidos, o que influencia diretamente na aplicação da nanocelulose, geralmente associado a compósitos. Preenchimento para reforço em materiais compósitos é uma das aplicações mais testadas por vários autores, visando compósitos mais leves, mais resistentes e biodegradáveis. Outras aplicações são: síntese de materiais com nanoporos uniformes, onde os nanocristais seriam misturados com material resistente a altas temperaturas e depois de mineralizados são incinerados, deixando nanoporos, aumentando a superfície; papel condutor para fabricação de

dispositivos eletrônicos (capacitores, transistores, indutores) e papel inteligente (sensores, dispositivos de comunicação, campos eletromagnéticos); filmes utilizados como embalagens para alimentos e produtos farmacêuticos, como barreira contra umidade e oxigênio; filmes ópticos transparentes, para embalagens translúcidas, e para telas de aparelhos eletrônicos, como celulares e computadores.^[27]

Os nanocristais também exibem diferentes comportamentos em solução. Podem estar igualmente dispersos numa solução coloidal estável, ou agregados formando feixes ou malhas. Os hidrogéis são redes macromoleculares capazes de absorver e liberar a água de uma forma reversível, em resposta a estímulos ambientais específicos. Essas redes podem reter moléculas maiores entre os espaços criados por interações físicas e químicas, desse modo, tanto servem de peneiras moleculares como "soluções sólidas".

Devido ao comportamento a estímulos sensíveis, os hidrogéis podem ser utilizados para a criação de dispositivos "inteligentes", aplicáveis em uma variedade de campos tecnológicos. Nos casos em que o problema é de ordem ecológica ou de biocompatibilidade, a biodegradabilidade da rede de hidrogel, juntamente com o controle da taxa de degradação, pode fornecer valor adicional para o dispositivo desenvolvido.

Algumas aplicações do hidrogel são: absorventes de água para aplicações específicas, como por exemplo, produtos de higiene pessoal; ou como dispositivos biomédicos, incluindo lentes de contato gelatinosas, revestimentos de superfície lubrificantes, dispositivos de liberação controlada de drogas, curativos, imobilização de células e substratos de cultura celular tridimensional.^[20]

2.5. Estado da arte

Existem vários estudos referentes ao uso de fibra de bananeira.

Boudenne et al. (2008)^[9] avaliou propriedades termofísicas, especificamente a difusividade térmica, a condutividade térmica e o calor específico de um compósito de polipropileno com fibras de pseudocaule da bananeira, em função da variação da quantidade de fibras e da aplicação de tratamentos químicos para modificação de propriedades na superfície da fibra. Foi constatado que a difusividade e a condutividade

diminuíram com o aumento na quantidade de fibra no compósito, mas não houve mudança no calor específico. O uso de tratamentos químicos causou um aumento nas propriedades termofísicas. Os tratamentos utilizados para fibras cortadas no tamanho de 6 mm foram: alcalino (NaOH, 2% e 10%, por 1 h), cloreto de benzoíla (30 min em NaOH 2%, depois 30 min em cloreto de benzoíla), permanganato de potássio (30 min em KMnO_4 0,5% e acetona) e silano (mistura de etanol/água (6:4) e silano por 1:30 h, com ácido acético para manter pH em 4,0). As fibras tratadas com cloreto de benzoíla exibiram os maiores valores. Também foi observado que a concentração influenciou no comportamento dos compósitos. As fibras tratadas com NaOH 10% exibiram valores maiores para as propriedades que as tratadas com NaOH 2%. Os tratamentos químicos melhoraram a interação fibra-matriz, diminuindo a resistência de contato térmica entre a fibra e a matriz polimérica. Por meio de micrografias, os compósitos de fibras tratadas exibiram menor quantidade de fraturas do que as fibras não tratadas. A ordem de eficiência dos tratamentos foi: compósitos de fibras benzoiladas > compósitos de fibras tratadas com NaOH 10% > compósitos de fibras tratadas com KMnO_4 0,5% > compósitos de fibras tratadas com NaOH 2% > compósitos de fibras tratadas com silano > compósitos de fibras não tratadas.

Cherian et al. (2008)^[28] preparou *nanowhiskers* de celulose realizando as etapas de mercerização (NaOH 2% (1:10) a 20 lb), branqueamento (mistura de NaOH, ácido acético e hipoclorito de sódio) e hidrólise ácida (ácido oxálico 5%, 7%, 9% e 11%, 20 lb) em autoclave, método conhecido como explosão a vapor. A matéria prima utilizada foram fibras extraídas do pseudocaule da bananeira (*Musa sapientum*). Uma análise química realizada para a fibra bruta, fibra mercerizada e fibra branqueada mostrou um aumento crescente da quantidade de celulose por conta da remoção de hemicelulose e lignina. A estrutura e a morfologia das fibras foram afetadas pela concentração do ácido e também pela pressão aplicada. Após a mercerização com explosão à vapor houve um aumento na cristalinidade da fibra. Também se notou uma redução do diâmetro da fibra e um aumento na cristalinidade da amostra com o aumento da concentração do ácido. A explosão à vapor na mercerização e na hidrólise ácida foi efetiva na desfibrilação da fibra na produção de *nanowhiskers* de celulose.

Barreto (2009)^[10] utilizou fibras de sisal e pseudocaule de bananeira como agentes de reforço na preparação de compósitos de matriz termorrígida fenólica derivada do líquido da castanha do caju e como material adsorvedor de metais tóxicos (Pb^{+2} , Ni^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2} e Cu^{+2}). Foram aplicados tratamentos químicos para

modificações de superfície utilizando NaOH 5% e 10% na mercerização do sisal e 0,25%, 0,5% e 1,0% na mercerização da bananeira, seguido de branqueamento (NaOCl/H₂O 1:1) para ambas as fibras. As análises mostraram modificações estruturais como consequência da remoção de hemicelulose e lignina. Constatou-se também que todos os tratamentos tornaram o adsorvente (fibras) mais eficiente (adsortivo) em relação ao material bruto, com destaque para mercerização no sisal com NaOH 5% e na bananeira 0,25%, que foram mais eficientes. Para os compósitos dessas fibras, foi observado que após tratamento alcalino houve uma melhor adesão fibra/matriz. Com relação ao desempenho, os compósitos de sisal apresentaram melhores resultados como reforço de matriz fenólica que os compósitos de bananeira, possivelmente pelo maior teor de celulose nas fibras de sisal.

Zuluaga et al. (2009)^[11] extraiu microfibras de celulose do ráquis da bananeira aplicando vários tratamentos alcalinos, com o objetivo de observar a eficiência dos tratamentos quanto à remoção de hemicelulose e lignina. O primeiro tratamento constitui-se de mercerização com NaOH 0,5 M (300 ml, 30°C, 18 h), branqueamento com NaOH 0,5 M e peróxido de hidrogênio 3% em peso (200 ml, 45°C, 14 h), seguido de mercerização com NaOH 2 M (200ml, 55°C, 2 h); no segundo tratamento a segunda mercerização foi substituída por um tratamento com HCl 2 M (200 ml, 80°C, 2 h); no terceiro a mercerização foi feita com KOH 5% em peso (300 ml, temperatura ambiente, 14 h), seguida de branqueamento com hipoclorito de sódio 1% com pH ajustado em 5,0 por ácido acético 10% em peso (200 ml, 70°C, 1 h), segunda mercerização com KOH 5% em peso (200 ml, temperatura ambiente, 14 h), e tratamento com HCl 1% em peso (200 ml, 80°C, 2 h); o quarto e último inicia com mercerização com KOH 18% em peso, branqueamento igual ao terceiro, mercerização com KOH 18% e tratamento com HCl 1% em peso, com as mesmas condições do terceiro tratamento. A fibra bruta foi cortada até chegar ao tamanho de 100-300 mm, passando por peneira de 2 mm. As microfibras obtidas dos três primeiros tratamentos exibem diâmetros de 3-5 nm. As análises também revelaram que essas microfibras são possivelmente celulose IV₁ ou celulose I_β. O último tratamento revelou que a celulose ainda continua microfibrilada, mas fora convertida a celulose II.

3. OBJETIVOS

O objetivo principal é a extração de nanocelulose utilizando como matéria-prima fibras do pseudocaule da bananeira. Em seguida, através de caracterizações, confirmar se houve geração de nanocelulose e avaliar as propriedades. Os objetivos são listados a seguir:

- a) Utilizar o pseudocaule da bananeira, planta pertencente ao bioma regional, como fonte de matéria-prima para extração de fibras utilizadas na geração de nanocelulose;
- b) Aplicação de tratamento alcalino às fibras, utilizando NaOH 5% para remoção de hemicelulose e outros componentes da matriz que envolvem a fibra;
- c) Aplicação de branqueamento às fibras tratadas, utilizando solução de peróxido de hidrogênio 24% com NaOH 4% para agregar valor ao material;
- d) Extração de nanocristais de celulose através de hidrólise ácida e neutralização através de centrifugação e diálise;
- e) Caracterização química da fibra bruta e da fibra tratada;
- f) Caracterização da fibra bruta e da fibra tratada por Microscopia Eletrônica de Varredura e Análise Termogravimétrica;
- g) Caracterização da nanofibra de celulose por Microscopia Eletrônica de Transmissão e Análise Termogravimétrica.

4. MATERIAIS, MÉTODOS E CARACTERIZAÇÃO

As fibras de bananeira foram extraídas de um pseudocaule moído, fornecido pelo Campo Experimental do Curu (CEC), localizado no município de Paraipaba, pertencente à Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – Embrapa, localizada no Campus do Pici – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza – Ceará.

O pseudocaule de bananeira passa por vários tratamentos e pela hidrólise ácida para extração da nanocelulose. Amostras foram separadas durante os processos para posterior caracterização, especificamente fibra bruta após a moagem, a fibra tratada após o branqueamento, e a nanocelulose.

4.1 Tratamento da fibra

O pseudocaule foi previamente moído e as fibras obtidas possuíam um tamanho irregular que variava de 5 a 40 cm. A amostra foi seca em estufa de recirculação de ar a 55°C por 7 dias e moída em moinho de lâminas. Em um agitador de peneiras, com malhas de 10, 18, 35, 50, 60 mesh e 100 µm, todo o material do fundo foi descartado e o que fica retido na peneira de 35 mesh foi reprocessado. A figura 6 mostra os equipamentos utilizados no processamento da fibra. A figura 7 mostra uma porção da fibra bruta obtida após moagem e classificação.



(a)



(b)

Figura 6 — Aparelhos para o processamento da fibra natural. (a) Agitador de peneiras; (b) Moinho de facas Willey. Embrapa cnpat.



Figura 7 — Fibra bruta moída e classificada. Embrapa cnpat, por André, Diego e LÍlian.

4.1.1. Mercerização

A fibra bruta, é pesada e para cada 5g de fibra utiliza-se 100 ml de solução NaOH 5% (m/v). No processo a fibra é tratada à temperatura ambiente sob agitação vigorosa durante o tempo de 2 horas. Após o tratamento, a amostra é lavada com água comum até o pH se ajustar a 7,0 e em seguida lavada duas vezes com água destilada. Uma parte da umidade é retirada com filtração à vácuo. Depois a amostra é secada durante 24h em estufa de recirculação de ar a 45°C.

4.1.2. Branqueamento

A amostra tratada é pesada, e para cada 5g de fibra utiliza-se 100 ml de H_2O_2 24% (v/v) e NaOH 4% (m/m) na proporção de 1:1. No processo a amostra é tratada a temperatura de 50°C, sob agitação vigorosa durante o tempo de 2h. Após o tratamento, a amostra é lavada e secada da mesma maneira. A figura 8 mostra a fibra após mercerização e branqueamento.



Figura 8 – Fibra após branqueamento. Embrapa cnpat, por André, Diego e LÍlian.

4.2 Extração de nanocristais de celulose

A extração foi por hidrólise ácida com ácido sulfúrico 60 % (m/m), sob agitação vigorosa, a 45°C durante 130 min (2h e 10 min), segundo metodologia descrita por Orts et al. (2005)^[26] e adaptada. Para cada 5g de amostra utilizou-se 100 ml de ácido. Após a hidrólise, a reação foi parada com água deionizada gelada numa proporção de 1:5. A amostra foi, homogeneizada em ultrasonificador, por 2 min, e centrifugada a 12.000 rpm por 10 min. O líquido foi retirado e o produto de fundo foi lavado com água deionizada e depois ultrasonificado nas mesmas condições. O procedimento pós-hidrólise foi realizado três vezes. Depois a amostra fora colocada para diálise, em uma membrana de troca iônica em água sob fluxo constante, até que o pH, inicialmente a 1,8, se estabilize entre 6,0 e 7,0. A figura 9 mostra a nanocelulose obtida em solução e em filme.



(a)



(b)

Figura 9 – Nanocelulose obtida da hidrólise. (a) filme após secagem; (b) solução em placa de Petri. Embrapa cnpq, por André, Diego e Lílian.

4.3. Caracterização química

A caracterização química compreende várias análises que determinarão o teor percentual de umidade, cinzas, extrativos, lignina, holocelulose, alfa-celulose e o nanocelulose. O teor percentual de lignina não foi obtido via caracterização, mas pode ser conseguido indiretamente, subtraindo todos os outros valores do total. Embora seja uma medida indireta, dá uma boa noção sobre o efeito dos tratamentos, que serão confirmados por outras análises.

4.3.1. Determinação do teor percentual de umidade

Determina a quantidade de água presente na amostra. A metodologia segue a norma TAPPI, 2008. ^[29] Uma amostra de matéria vegetal seca de 2,0000 g é colocada em um recipiente inerte e resistente ao calor e o conjunto deve ser levado em dessecador de sílica gel. Em seguida é levado a uma estufa a $105 \pm 2^{\circ}\text{C}$ por pelo menos três horas.

O conjunto é retirado e colocado novamente em dessecador para esfriar à temperatura ambiente. O peso é medido e anotado rapidamente para devolver o conjunto ao dessecador para retornar a estufa por mais meia hora. O procedimento é repetido até a massa da amostra chegar a um peso constante. O teor de umidade é calculado com a seguinte fórmula

$$\frac{(MRAU-MRAS) \times 100\%}{MAU} \equiv TU\% \quad (2)$$

MRAU: massa do recipiente e da amostra úmida, em g

MRAS: massa do recipiente e da amostra seca, em g

MAU: massa da amostra úmida, em g

TU%: teor percentual de umidade da amostra

O procedimento foi realizado 5 vezes, tanto para a fibra natural quanto para a fibra branqueada, e os dados foram tratados em planilha do Microsoft Office Excel.

4.3.2. Determinação do teor percentual de cinzas

Determina a quantidade de minerais presentes na amostra, além de outros contaminantes, seja do processo ou da própria fonte. A metodologia segue a norma TAPPI, 2002b.^[30] Uma amostra de matéria vegetal seca de 1,500 a 2,000 g é colocada em um cadinho previamente calcinado a 600°C por 30 min e resfriado em dessecador. O conjunto é levado a um forno mufla a temperatura ambiente e aquecido a uma taxa de 9,6°C/min para que atinja 600°C em 60 min. A temperatura deve ser mantida por três horas e no final deste intervalo a temperatura deve decair para 200°C por, no mínimo, uma hora. No final, o conjunto deve ser levado a um dessecador por pelo menos 30 min para posterior pesagem. O teor percentual de cinzas é calculado com a seguinte fórmula

$$\frac{MRAC-MR}{MA} \times 100\% \equiv TC\% \quad (3)$$

onde

MRAC: massa do recipiente com amostra calcinada, em g

MR: massa do recipiente, em g

MA: massa da amostra, em g

TC%: teor percentual de cinzas

O procedimento foi realizado 5 vezes, tanto para a fibra natural quanto para a fibra branqueada, e os dados foram tratados em planilha do Microsoft Office Excel.

4.3.3. Determinação do teor percentual de extrativos



Figura 10 – Aparato para extração Soxhlet^[31]

Os extrativos incluem alguns sais, açúcares e polissacarídeos (solúveis em água) e ácidos ou ésteres graxos, álcoois de cadeia longa, ceras, resinas, esteróides,

compostos fenólicos e glicosídeos (solúveis em solventes orgânicos). A metodologia segue a norma TAPPI, 1997. ^[32] Em uma aparelhagem limpa e desengordurada de extração por Soxhlet (figura 10), deve-se colocar um cartucho com pelo menos 4,0000 g de matéria vegetal, contido por chumaços de algodão, e conectado a um balão de vidro com 150 ml de uma mistura de ciclohexano e álcool na proporção de 1:1. O conjunto balão-extrator é conectado a um condensador e aquecido em manta aquecedora. O número de refluxos é ajustado para 24 em um período de 5 horas de extração. Completado o tempo, o solvente é recuperado, deixando os extrativos, até que o volume final no balão esteja entre 20 e 25 ml. Os extrativos são colocados em recipiente limpo e pesado para medição da massa. O recipiente é então levado para secar em estufa a $105 \pm 2^\circ\text{C}$ por 1 hora somente, devido aos compostos voláteis. O recipiente é depois colocado em dessecador por 30 min para esfriar até a temperatura ambiente para medição de massa. Um procedimento similar é realizado sem a matéria vegetal para determinar a quantidade de contaminação por solvente. O teor de extrativos é calculado pela seguinte fórmula

$$\frac{\text{MRE}-\text{MRRS}}{\text{MA}} \times 100\% \equiv \text{TE\%} \quad (4)$$

onde

MRE: massa do recipiente, em g

MRRS: massa do recipiente e do resíduo de solvente, em g

MA: massa de amostra, em g

TE%: teor percentual de extrativos

Os dados se referem à massa seca, desse modo é preciso um segundo cálculo utilizando o teor de umidade para correção

$$\frac{\text{TE\%} \times (100 - \text{TU\%})}{100} \times 100\% \equiv \text{TE\% corrigido} \quad (5)$$

O procedimento foi realizado 2 vezes, tanto para a fibra natural quanto para a fibra branqueada, e os dados foram tratados em planilha do Microsoft Office Excel.

4.3.4. Determinação do teor percentual de holocelulose

O teor percentual de holocelulose determina a quantidade de carboidratos presentes em uma amostra vegetal, no caso celulose e um conjunto de pentoses, ou hemicelulose. O método mais utilizado para determinação de holocelulose é o de dissolução de lignina em meio ácido. ^[33]

Inicialmente, lavou-se funis de vidro sinterizado, tipo ASTM 2 ou M, com abertura de poro entre 40 e 100 micrometros e capacidade de 150 mL. Após a lavagem, os funis foram colocados para secar por pelo menos duas horas a $105 \pm 2^\circ\text{C}$. A seguir, os funis foram removidos e guardados em um dessecador.

Em um erlenmeyer de 500 mL, adicionam-se cerca de 3,0000 g do material vegetal, sem umidade nem extrativos, a ter seu conteúdo de holocelulose determinado. A seguir, adicionou-se 120 mL de água destilada ou deionizada. Em capela de exaustão, foi preparado um banho de glicerina, com temperatura contante a $70 \pm 2^\circ\text{C}$. Ao erlenmeyer foram acrescentados 2,5 g de clorito de sódio (NaClO_2) de pureza aproximada de 80% e 1 mL de ácido acético glacial, de pureza $\geq 99,85\%$. Também foi acrescentado uma barra magnética para garantir agitação constante durante a reação. O conjunto erlenmeyer-reagentes foi tampado com um erlenmeyer de 25 mL, mergulhado no banho aquecido por uma hora e mantido sobre um agitador magnético ligado. Após esse tempo, foi realizado uma nova adição de 2,5 g de hipoclorito de sódio e 1 mL de ácido acético, mantendo a temperatura de $70 \pm 2^\circ\text{C}$ por mais uma hora. Após esse tempo, adicionou-se mais uma vez 2,5 g de hipoclorito de sódio e 1 mL de ácido acético, e prosseguiu-se com o aquecimento em banho por mais três horas. Ao longo do aquecimento, ocorreu a elevação de cloro, que pode ser notado pela formação de um gás amarelo-esverdeado dentro do erlenmeyer.

Durante as cinco horas de aquecimento e degradação oxidativa da lignina, foi preparado um banho de gelo, para cobrir além da altura do conteúdo do erlenmeyer. O recipiente permaneceu nesse banho de gelo por 30 minutos.

Enquanto isso, foi preparada a aparelhagem de filtração, na capela de exaustão. O funil de vidro sinterizado teve sua massa medida e foi colocado sobre um kitassato de 1000 mL, usando-se um conector de manta de borracha. Por fim, foi conectada uma bomba de vácuo ao kitassato para iniciar a filtração.

O conteúdo do balão foi transferido para o funil, com a bomba de vácuo ligada para agilizar o processo. O precipitado recolhido no funil foi enxaguado até que o filtrado atingisse pH próximo ao da água utilizada. Próximo da neutralidade, foi realizada uma lavagem com pequeno volume, cerca de 10 mL a 20 mL, de metanol, seguido de mais um enxague com bastante água deionizada.

O funil, então, foi levado para uma estufa a $105 \pm 2^\circ\text{C}$ e seco até peso constante, conforme discutido na determinação de umidade. Após a secagem, o conjunto funil-holocelulose foi colocado em um dessecador com agente dessecante, por pelo menos 30 minutos, para atingir a temperatura ambiente, para medição da massa do funil mais a holocelulose em balança analítica, com precisão de 0,0001 g.

Com base na massa do funil limpo e seco (MF), da massa da amostra (MA), da massa do funil mais holocelulose, após a secagem em estufa (MFH), pode-se calcular o teor holocelulose (TH%), por meio da equação

$$\frac{MFH - MF}{MA} \times 100\% \equiv TH\% \quad (6)$$

É importante lembrar que esses dados vão se referir à massa da amostra seca e sem extrativos. Desse modo, é necessário realizar mais um cálculo, subtraindo os valores do teor de extrativos e de umidade

$$\frac{TH\% \times [100 - (TE\% + TU\%)]}{100} \equiv TH\% \text{ corrigido} \quad (7)$$

O procedimento foi realizado 3 vezes, tanto para a fibra natural quanto para a fibra branqueada, e os dados foram tratados em planilha do Microsoft Office Excel.

4.3.5. Determinação do teor percentual de alfacelulose

A determinação da alfa-celulose revela a quantidade de celulose e de hemicelulose contidas em uma amostra vegetal, em relação ao conteúdo de holocelulose. Pela a definição da norma TAPPI T 203 cm-99 (2009),^[34] alfa-celulose é a celulose não degradada, beta-celulose é a degradada, e gama-celulose é, principalmente, hemicelulose. Experimentalmente, a alfa-celulose não se dissolve em uma solução aquosa 17,5% (m/v) de hidróxido de sódio. Nessa solução, a beta-celulose pode ser separada da gama-celulose pela acidificação a quente do meio, gerando um precipitado de beta-celulose. A diferença básica entre a celulose degradada e a não-degradada é o tamanho da molécula e o número de resíduos de glicose presentes, maior na alfa que na beta-celulose.

A metodologia mais empregada para a determinação do teor de alfa-celulose ainda é a determinação da fração de holocelulose que não se dissolve na solução acima citada de hidróxido de sódio. Comumente, em vez de se determinar também a beta-celulose para então se calcular a hemicelulose pela diferença entre holocelulose, alfa e beta celuloses, considera-se apenas a diferença entre holocelulose e alfa-celulose.

Inicialmente, foi lavado um funil de vidro sinterizado, ASTM tipo M ou 2, com abertura de poro entre 40 e 100 micrometro, de capacidade de 50 mL, e colocado pelo menos por duas horas em uma estufa a $105 \pm 2^\circ\text{C}$. A seguir, o funil foi removido e guardado em um dessecador contendo algum agente dessecante, por pelo menos 30 minutos, até o momento da utilização. O funil de vidro sinterizado teve a massa medida e foi colocado sobre um kitassato de 1000 mL, usando-se um conector de manta de borracha. Por fim, foi conectada uma bomba de vácuo ao kitassato, para ajudar na filtração.

Pesou-se cerca de 1,0000 g da holocelulose seca obtida, e colocou-se em um almofariz, à temperatura ambiente, em que coubessem pelo menos 100 mL. Foi adicionado 15 mL de uma solução de KOH 17,5%, e depois de dois minutos de contato entre a solução e a celulose, começou-se a triturar o material por oito minutos. Depois adicionou-se 40 mL de água deionizada ao almofariz e o conteúdo foi transferido para o funil. A bomba de vácuo foi ligada para agilizar o processo. O precipitado recolhido no funil foi enxaguado até que o filtrado atingisse um pH próximo ao da água utilizada.

O funil foi levado para uma estufa a $105 \pm 2^\circ\text{C}$ e seco até peso constante, conforme discutido na determinação de umidade. Após a secagem, o conjunto funil-holocelulose foi colocado em um dessecador com agente dessecante, por pelo menos 30 minutos, para atingir a temperatura ambiente, para medição da massa do funil mais a alfa-celulose em balança analítica, com precisão de 0,0001 g.

Com base na massa do funil limpo e seco (MF), da massa da amostra de holocelulose (MAH), da massa do funil mais alfa-celulose, após a secagem em estufa (MFA), pode-se calcular o teor de alfa-celulose (TA%), por meio da equação

$$\frac{\text{MFA}-\text{MF}}{\text{MAH}} \times 100\% \equiv \text{TA\%} \quad (8)$$

Para a obtenção do teor corrigido de alfa-celulose ($\text{TA}_{\text{corrigido}}$), com base no teor corrigido de holocelulose ($\text{TH}_{\text{corrigido}}$), pode-se realizar o cálculo com a seguinte fórmula:

$$\frac{(\text{TH}_{\text{corrigido}} \times \text{TA})}{100} \equiv \text{TA}_{\text{corrigido}} \quad (9)$$

E, por diferença entre os dois teores, calcula-se então o teor percentual corrigido de hemicelulose ($\text{THeC}_{\text{corrigido}}$):

$$\text{TH}_{\text{corrigido}} - \text{TA}_{\text{corrigido}} \equiv \text{THeC}_{\text{corrigido}} \quad (10)$$

O procedimento foi realizado 3 vezes, tanto para a fibra natural quanto para a fibra branqueada, e os dados foram tratados em planilha do Microsoft Office Excel.

4.4. Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) será utilizada para caracterizar morfológicamente a fibra bruta e branqueada, observando visualmente os efeitos da remoção de lignina, hemicelulose e quaisquer componentes que envolviam a nanofibra.^[1, 5, 6, 9, 23]

A visualização da amostra por microscopia eletrônica só é possível após a metalização da mesma para que este sofra um bombardeio de feixe de elétrons altamente energéticos e a imagem deste seja formada através da emissão de elétrons secundários e raios X pela amostra no estado excitado e do retroespalhamento de elétrons primários originados de colisões inelásticas com o sólido em análise.^[35] Para a metalização, uma pequena amostra da fibra a ser analisada foi colada, com uma fita de carbono, em suportes metálicos específicos para a realização de microscopia, recobertos com papel alumínio. Posteriormente, foi feita a deposição de ouro pelo método de “Sputtering”, utilizando um equipamento (EMITECH K550, figura 12).

Após a metalização, as amostras foram analisadas em um microscópio de varredura da ZEISS–DSM 940 A, operando a 30 kV na modalidade de SEI (elétrons secundários). A figura 11 mostra uma configuração esquemática interna do equipamento.

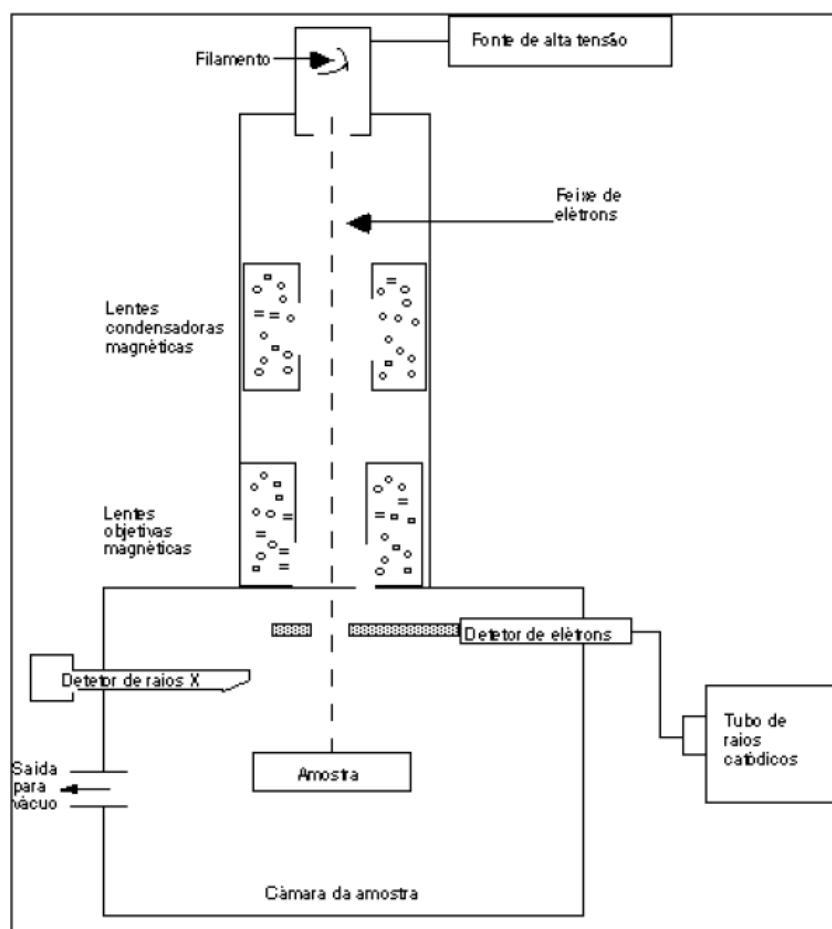


Figura 11 – Configuração esquemática da parte interna de um microscópio eletrônico de varredura (SOUZA, 1996).^[35]



Figura 12 – Metalizador EMITECH, modelo K 550, utilizado para recobrimento da amostra com ouro.

4.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) permite visualizar as dimensões, a forma e a disposição dos nanocristais de celulose. Desse modo é possível determinar a razão comprimento/diâmetro, ou L/D, e discutir os efeitos dos tratamentos e das condições de hidrólise. ^[1]

A amostra foi diluída em água formando uma suspensão numa proporção de 1/8. A suspensão foi sonicada por 30 minutos, antes de pingar-se uma gota na grade de níquel, de 300 mesh, recoberta com filme (Formvar). A gota permaneceu por 2 minutos, antes de ter o excesso drenado com o auxílio de papel de filtro. A seguir, a grade foi colocada sobre uma gota de acetato de uranila a 20%, repetindo-se o procedimento mais duas vezes. Após 24 horas de secagem, as grades foram analisadas em Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET; FEI Morgani 268D), com resolução de 0,2 nm.

4.6. Análise Termogravimétrica (TGA)

A Análise Termogravimétrica e a Análise Termogravimétrica Diferencial fornecem informações características sobre o comportamento de materiais diante de um aumento progressivo de temperatura. Por meio de gráficos é possível comparar as curvas e picos visualizando o efeito dos tratamentos. ^[4,25] O equipamento usado foi o TGA/SDTA 851 METTLER TOLEDO. As condições experimentais foram: faixa de temperatura de 25 a 800°C, razão de aquecimento de 10°C/min e atmosfera de ar sintético com vazão de 50 ml/min, cadinho de alumina e massa da amostra de aproximadamente 4mg.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização química

A caracterização mostrou que a fibra bruta apresenta um alto teor de cinzas e extrativos, constituintes que não serão aproveitados na extração de nanofibras. A caracterização química da fibra branqueada mostra uma remoção de grande parte destas substâncias, causando um aumento na pureza da fibra e por consequência, um aumento na quantidade de holocelulose e de geração de nanocelulose. A tabela 1 mostra os valores médios obtidos com seus respectivos erros.

Tabela 1 – Caracterização química da fibra de bananeira bruta e branqueada

Componente	Fibra bruta	Fibra branqueada
	Teor percentual (médio $\pm$ erro padrão)	
Cinzas	13,54 $\pm$ 0,32	2,11 $\pm$ 0,17
Extrativos	23,14 $\pm$ 8,3	2,41 $\pm$ 0,01
Umidade	8,46 $\pm$ 1,12	7,26 $\pm$ 0,18
Holocelulose (Hemicelulose + α -celulose)	43,25 $\pm$ 3,59	79,44 $\pm$ 0,44
Hemicelulose	35,67 $\pm$ 13,66	17,15 $\pm$ 6,4
α -celulose	64,33 $\pm$ 13,66	82,85 $\pm$ 6,4
Lignina	11,61*	8,78*

*medido indiretamente, calculado a partir da diferença entre a amostra total e os teores encontrados

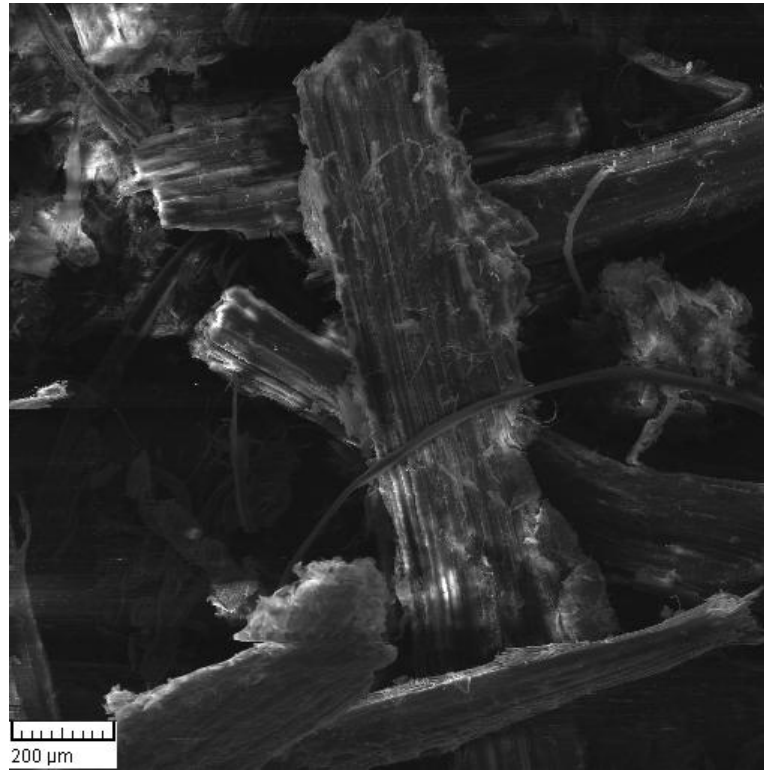
5.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As figuras 12 (a), (b), (c), e (d) mostram a superfície das fibras brutas e tratadas. Na figura 12 (a) notam-se vários componentes envolvendo as fibras de celulose, dentre eles hemicelulose e lignina. Caso fosse aplicada a hidrólise ácida, provavelmente para o mesmo tempo, haveria uma geração menor de nanofibras, pois todas as substâncias que fazem parte deste invólucro teriam de ser dissolvidos ou degradados. Além disso, o produto final não teria tanta qualidade.

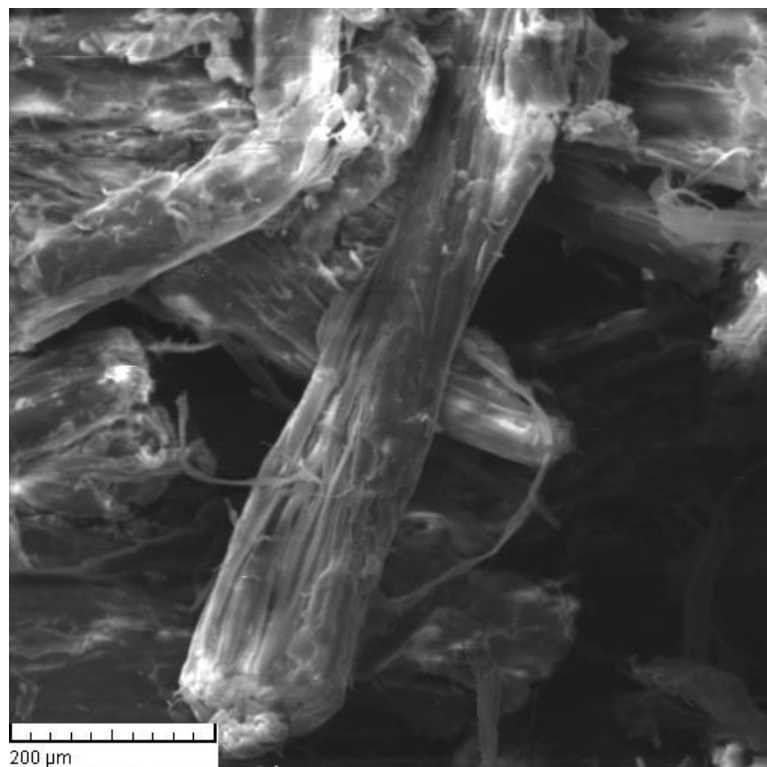
A figura 12 (b) mostra a superfície da fibra tratada. Após a mercerização e o branqueamento, nota-se que alguns feixes de fibras expostos. A maior parte do conteúdo sólido visualizado anteriormente se foi, deixando a superfície mais limpa e suscetível ao ataque ácido. Ainda existem traços de lignina e hemicelulose, mas se os tratamentos utilizados fossem mais vigorosos, isto é, maiores concentrações, tempo de exposição e temperatura, talvez os feixes estivessem completamente expostos.

A figura 12 (c) mostra a superfície da fibra bruta. Nota-se que a fibra é constituída de vários feixes de nanofibras, envoltos em uma matriz de lignina e hemicelulose.

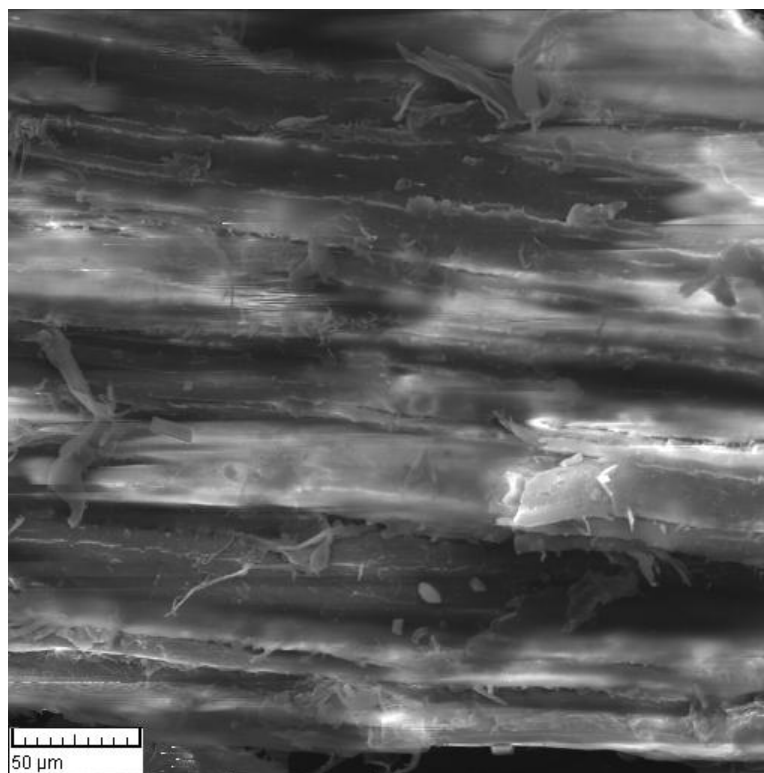
A figura 12 (d) mostra a superfície da fibra tratada. A proximidade permite visualizar um dos feixes constituintes da fibra. O ataque químico pelo hidróxido provoca o aparecimento de fissuras pela dissolução da hemicelulose. A abertura mais a direita é provocada pelo hidróxido, que faz com que a fibra aumente de tamanho, desprendendo parte da lignina que antes a envolvia. Também mais a direita, há uma fibra do feixe livre. Se o tratamento fosse mais rigoroso, provavelmente todas as fibras estariam livres e suscetíveis ao ataque ácido na hidrólise.



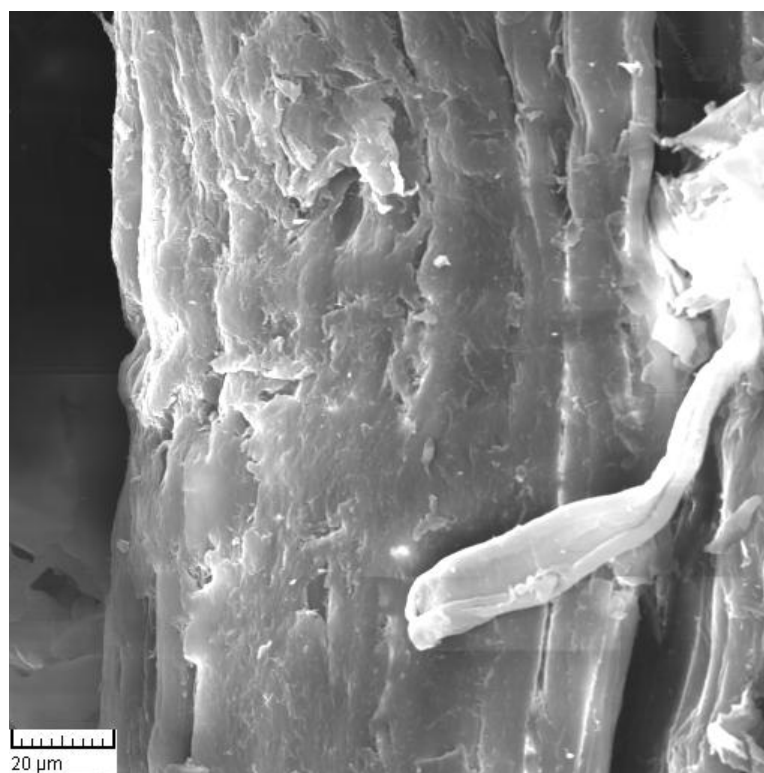
(a)



(b)



(c)

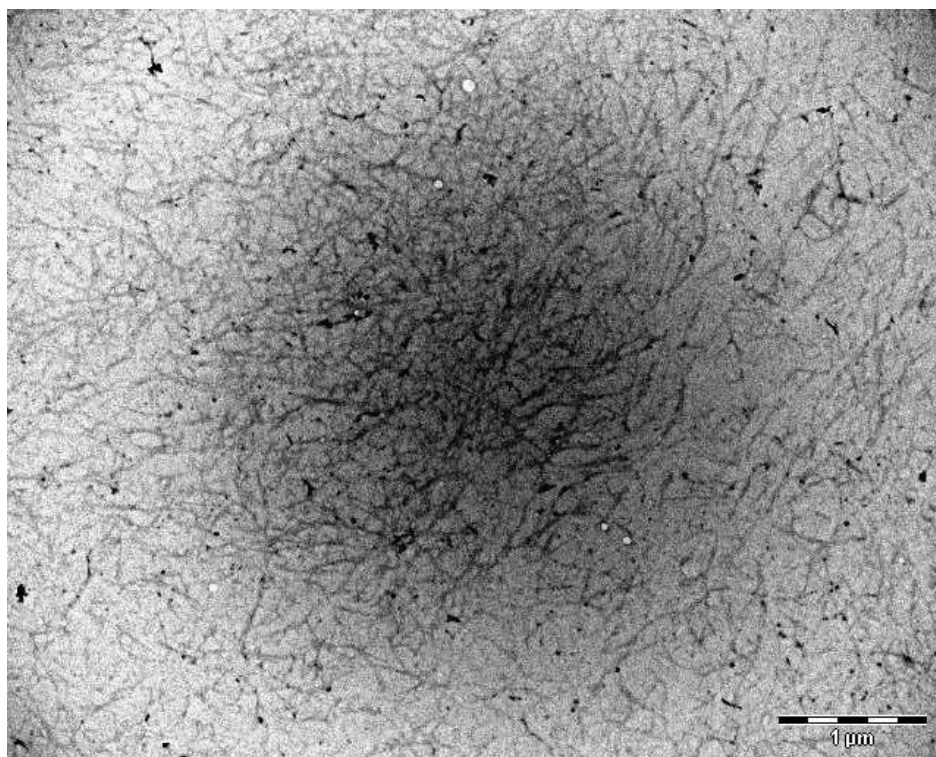


(d)

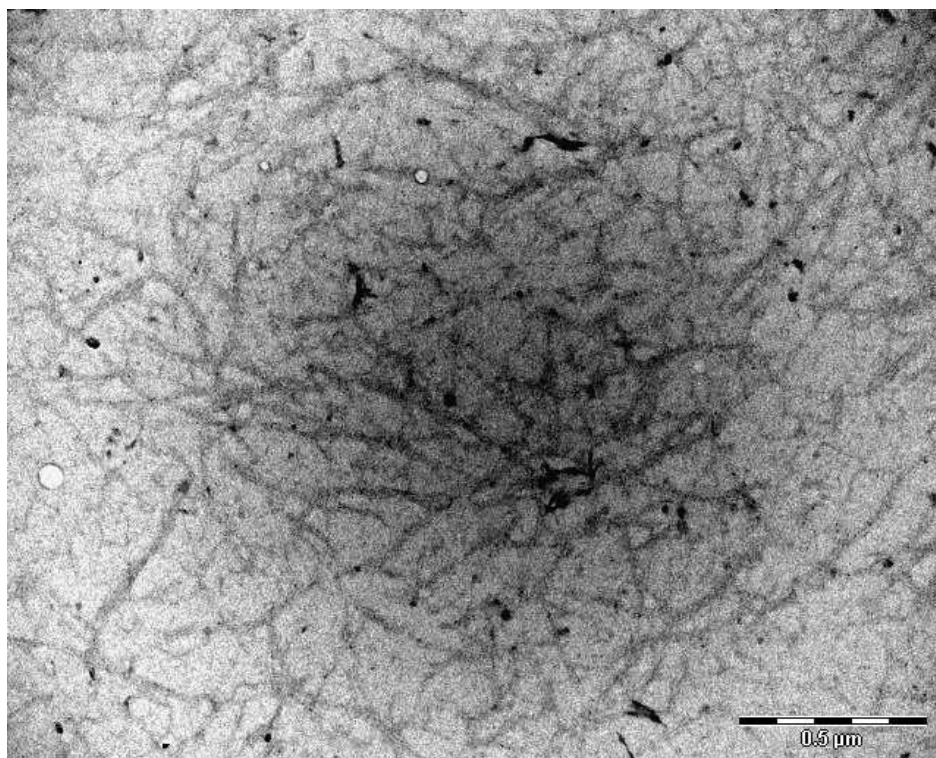
Figura 13 — Microscopia Eletrônica de Varredura. (a) fibra bruta (200 µm); (b) fibra branqueada (200 µm); (c) fibra bruta (50 µm); (d) fibra branqueada (20 µm).

5.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

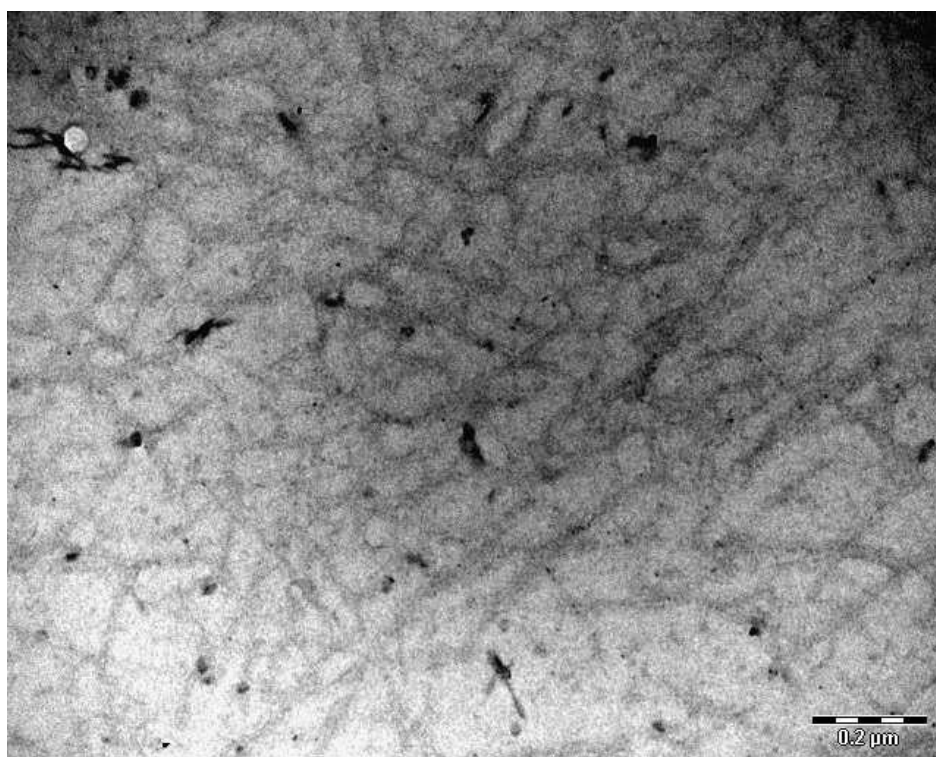
As figuras 13 (a), (b) e (c) mostram a disposição das nanofibras. A aparência é de um reticulado tridimensional formado pelas nanofibras de celulose. Tridimensional devido aos tons mais escuros e claros, que poderiam significar uma proximidade ou afastamento, criando várias camadas sobrepostas umas às outras. Essa conformidade foi anteriormente descrita como hidrogel.^[20] A aparência da nanocelulose, vista anteriormente como um filme, tem como causa esta configuração. caso fosse uma solução coloidal estável, não formaria filme, devido a repulsão causada pelas cargas de superfície, obtidas pela substituição dos grupos hidroxila pelos grupos sulfatos ácidos na hidrólise.



(a)



(b)



(c)

Figura 14 – Microscopia Eletrônica de Transmissão da nanocelulose. (a) 1 μm; (b) 0,5 μm; (c) 0,2 μm. Embrapa cnpa.

5.4. Análise Termogravimétrica

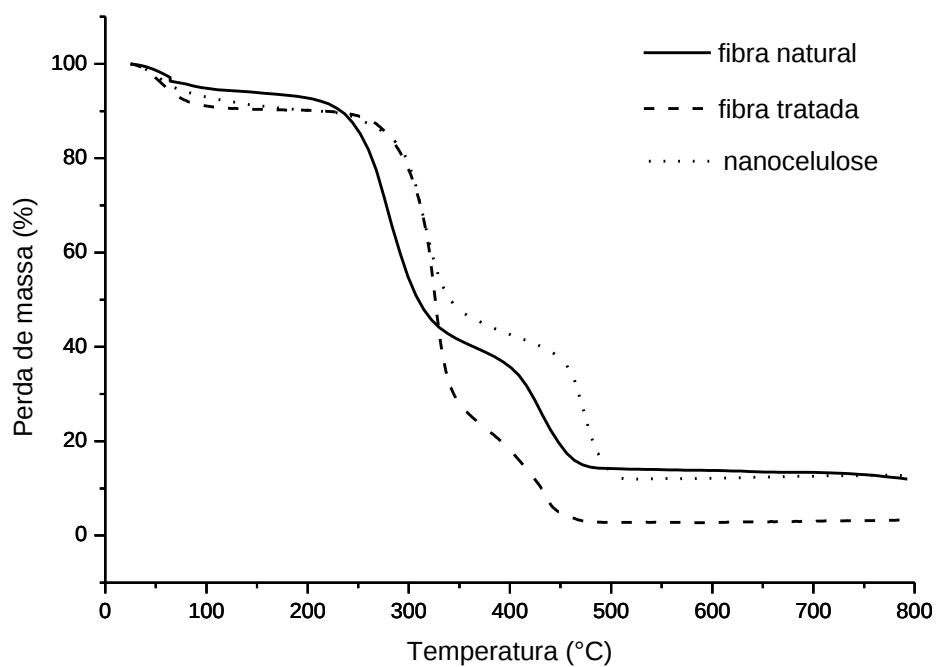
As figuras 14 (a) e (b) representam as curvas criadas com os dados obtidos das análises em atmosfera oxidativa. Nos gráficos de TGA notam-se três eventos. O primeiro é relacionado à perda da umidade da amostra. Devido às características hidrofílicas da celulose, há uma retenção maior de água na fibra tratada e na nanocelulose, já que as fibras estão mais expostas. O segundo evento é relacionado à pirólise da celulose. Como a lignina possui uma alta resistência à pirólise, funciona como um retardante à oxidação devido à estabilidade conferida pelos diversos grupos de aromáticos na molécula, fazendo com que a fibra bruta tenha uma menor degradação de celulose do que a fibra tratada. O terceiro evento é referido a pirólise da lignina. Moran et al. (2008)^[4] reportou que em atmosfera inerte a hemicelulose e a lignina são os primeiros a se degradar, por volta dos 200°C, sendo que a lignina persiste até a temperatura de 700°C, enquanto que a hemicelulose pirolisa completamente aos 315°C. A celulose começa aos 315°C e chega até aos 400°C. Mesmo em uma atmosfera oxidativa os resultados apresentam uma semelhança quanto ao comportamento destas três substâncias.

Quanto à nanocelulose, no segundo evento, a substituição dos grupos hidroxila, pelos grupos sulfatos ácidos na etapa de hidrólise diminuem a energia de ativação para a degradação da celulose, tornando a amostra menos resistente à pirólise, ocorrendo reações de desidratação, liberando água e catalisando a decomposição da celulose. No terceiro evento, ocorrem as quebras de ligação das moléculas de celulose mais internas, isto é, que não fizeram contato com o ácido sulfúrico.^[4, 10, 36] O pico observado no gráfico de DTG deve-se ao fato de ainda haver lignina residual do processo de hidrólise, aumentando aparentemente a estabilidade térmica da nanocelulose.^[3]

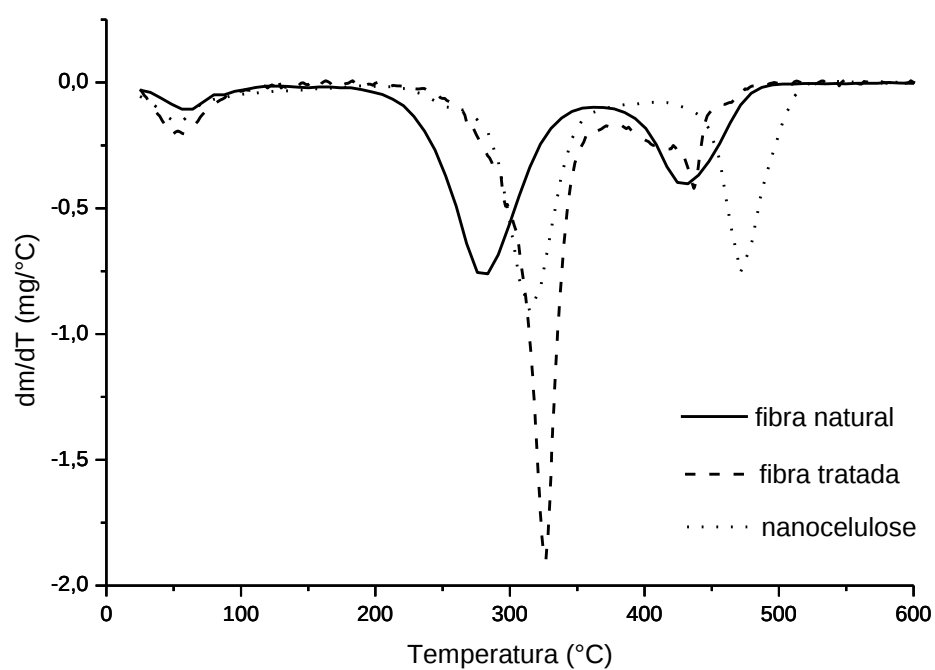
Na tabela 2 seguem os dados de temperatura de início de degradação ou início do evento, T_{ONSET} , a temperatura do término do evento, T_{ENDSET} , e a temperatura máxima atingida, T_{MAX} , onde se encontram os picos dos gráficos de DTG. Nota-se que a retirada de hemicelulose pelos tratamentos químicos aumentou a estabilidade térmica da fibra no evento 2, tanto para a fibra pré-hidrólise quanto para a pós-hidrólise.

Tabela 2 – Temperaturas características dos eventos observados nos gráfico de TGA e DTG para as fibras bruta, tratada e para a nanocelulose

Amostra	1° Evento		
	T _{ONSET} (°C)	T _{ENDSET} (°C)	T _{MAX} (°C)
Fibra bruta	39,08	83,67	—
Fibra branqueada	35,34	81,68	—
Nanocelulose	35,84	87,96	—
	2° Evento		
	T _{ONSET} (°C)	T _{ENDSET} (°C)	T _{MAX} (°C)
Fibra bruta	247,80	308,94	280,17
Fibra branqueada	304,51	338,71	326,00
Nanocelulose	289,21	335,52	316,17
	3° Evento		
	T _{ONSET} (°C)	T _{ENDSET} (°C)	T _{MAX} (°C)
Fibra bruta	408,56	459,59	428,00
Fibra branqueada	420,34	448,15	436,50
Nanocelulose	461,55	491,31	472,50



(a)



(b)

Figura 15 – Gráficos obtidos da degradação oxidativa da fibra bruta, tratada e da nanocelulose. (a) TGA; (b) DTG.

6. CONCLUSÃO

Foi possível extrair nanocelulose por hidrólise ácida, tendo como matéria-prima fibras do pseudocaule de bananeira. A confirmação foi só possível por meio da microscopia eletrônica de varredura.

As fibras extraídas do pseudocaule da bananeira exibem um alto conteúdo de extrativos e cinzas, que são em grande parte removidos pela mercerização e pelo branqueamento, purificando a fibra, e agregando valor. Os teores de lignina e hemicelulose também diminuíram, em especial o de hemicelulose, aumentando a quantidade de celulose da amostra tratada.

Após os tratamentos, a fibra também aumentou seu desempenho diante da degradação oxidativa, podendo assim já ser incorporada em um compósito, até temperaturas de 326°C, sem sofrer degradação. A nanocelulose gerada apresentou resistência acima da fibra natural, embora parte desta tenha sido atribuída a lignina residual.

Nas micrografias as fibras não foram completamente expostas, o que seria ideal para o ataque ácido, clivagem hidrolítica e liberação dos cristais de celulose. A hidrólise da fibra tratada gerou nanofibras, que interligadas, formaram uma rede tridimensional, o hidrogel, que devido às propriedades hidrofílicas e por formar redes, é amplamente utilizado, seja como absorvente, solução sólida ou peneira molecular, em higiene pessoal, dispositivos inteligentes ou medicina.

Depois de comprovada, a extração de nanocelulose do pseudocaule da bananeira mostrou ser uma alternativa para o aproveitamento de resíduos agroindustriais, evitando assim o desperdício e a contaminação, e ao mesmo tempo, obtendo um produto de alto valor agregado.

REFERÊNCIAS

1. KAMEL, S. Nanotechnology and its applications in lignocellulosic composites: A Mini Review. **eXPRESS Polymer Letters**, v.1, n.9, p. 546–575, 2007.
2. WEGNER, H.; JONES, P. E. Advancing cellulose-based nanotechnology. **Cellulose**, v. 13, p. 115 –118, 2006.
3. ROSA, M. F.; MEDEIROS, E.S.; MALMONGE, J.A.; GREGORSKI, K.S.; WOOD, D.F.; MATTOSO, L.H.C.; GLENN, G.; ORTS, W.J.; IMAM, S.H. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. **Carbohydrate Polymers**, 2010.
4. MORÁN, J.I.; ALVAREZ, V.A.; CYRAS, V.P.; VÁZQUEZ, A. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. **Cellulose**, v. 15, p. 149–159, 2008.
5. CAO, Y.; SHIBATA, S.; FUKUMOTO, I. Mechanical properties of biodegradable composites reinforced with bagasse fibre before and after alkali treatments. **Composites**, Part A, n. 37, p. 423–429, 2006.
6. MUKHOPADHYAY, S.; FANGUEIRO, R.; ARPAÇ, Y.; ŞENTÜRK, Ü. Banana Fibers: Variability and Fracture Behaviour. **Journal of Engineered Fibers and Fabrics**, v. 3, n. 2, 2008.
7. SAPUAN, S.M.; LEENIE, A.; HARIMI, M.; BENG, Y.K. Mechanical properties of woven banana fibre reinforced epoxy composites. *Materials and Design*, v. 27, p.689–693, 2006.
8. THOMAS, S.; JOSEPH, S.; SREEKALAB, M.S.; OOMMENA, Z.; KOSHYC, P. A comparison of the mechanical properties of phenol formaldehyde composites reinforced with banana fibers and glass fibers. **Composites Science and Technology**. v. 62, p. 1857–1868, 2002.
9. BOUDENNE, A.; PAUL, S. A.; IBOS, L.; CANDAU, Y.; JOSEPH, K.; THOMAS, S. Effect of fiber loading and chemical treatments on thermophysical properties of banana fiber/polypropylene commingled composite materials. **Composites**, Part A, n. 39, p. 1582–1588, 2008.

10. BARRETO, A.C.H. **Modificações químicas em fibras lignocelulósicas para aplicação na elaboração de biocompósitos de matriz fenólica derivada do LCC e na bioissorção de metais.** Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) – Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2009.
11. ZULUAGA, R.; PUTAUX, J.L.; CRUZ, J.; VÉLEZ, J.; MONDRAGON, I.; GAÑÁN, P. Cellulose microfibrils from banana rachis: Effect of alkaline treatments on structural and morphological features. **Carbohydrate Polymers**, v. 76, p. 51–59, 2009.
12. IOELOVICH, M. Cellulose as a nanostructured polymer: a short review. **BioResources**, v. 3(4), p. 1403-1418, 2008.
13. SILVA, D. J.; D’ALMEIDA, M.L.O. Nanocristais de celulose. **O PAPEL**, v. 70, n. 07, p. 34 – 52, jul 2009.
14. PÉREZ, J.; MUÑOZ-DORADO, J.; RUBIA, T.; MARTÍNEZ, J. Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicellulose and lignin: an overview. **Int Microbiol**, v. 5, p. 53–63, 2005.
15. <<http://www.esalq.usp.br/departamentos/lpv/download/CLASSIFICAcAO%20BOTANICA-BANANA.pdf>>. Acesso em 09 mai. 2010.
16. <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/recursos/Caract_planta_fig1ID-zLdXN5u1iN.jpg>. Acesso em 16 mai. 2010.
17. <<http://www.unctad.org/infocomm/anglais/banana/market.htm>>. Acesso em 28 mai. 2010.
18. <http://www.cnpmf.embrapa.br/Banana_Brasil_2007>. Acesso em 28 mai.2010.
19. SOFFNER, M.L.A.P. **Produção de polpa celulósica a partir do engaço de bananeira.** Dissertação (Mestrado em Economia Doméstica) – Escola Superior de Agricultura Luís de Queiroz, 2001.
20. SANNINO, A.; DEMITRI, C.; MADAGHIELE, M. Biodegradable Cellulose-based Hydrogels: Design and Applications. **Materials**, v. 2, p. 353-373, 2009.

21. QIN, C.; SOYKEABKAEW, N.; XIUYUAN, N.; PEIJS, T. The effect of fibre volume fraction and mercerization on the properties of all-cellulose composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 71, p. 458–467, 2008.
22. SGRICCIA, N.; HAWLEY, M.C.; MISRA, M. Characterization of natural fiber surfaces and natural fiber composites. **Composites, Part A**, v.39, p. 1632–1637, 2008.
23. GHALI, L.; MSAHLI, S., ZIDI, M., SAKLI, F.. Effect of pre-treatment of Luffa fibers on the structural properties. **Material Letters**, 2008
24. GOMES, A.; MATSUO, T.; GODA, K.; OHGI, J. Development and effect of alkali treatment on tensile properties of curaua fiber green composites. **Composites, Part A**, v. 38, p. 1811–1820, 2007.
25. BECKERMANN, G.W.; PICKERING, K.L. Engineering and evaluation of hemp fibre reinforced polypropylene composites: Fibre treatment and matrix modification **Composites: Part A**, n. 39, p. 979–988, 2008.
26. ORTS,W.J.; SHEY, J.; IMAM, S.H.; GLENN,G.M.; GUTTMAN, M.E.; REVOL, J.F. Application of Cellulose Microfibrils in Polymer Nanocomposites. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 13, n. 4, Oct. 2005.
27. HUBBE, M. A.; ROJAS, O. J.; LUCIA, L. A.; SAIN, M. Cellulosic nanocomposites: a review. **BioResources**, v. 3(3), p. 929-980, 2008.
28. CHERIAN, B. M.; POTHAN, L.A.; NGUYEN-CHUNG, T.; MENNIG, G.; KOTTAISAMY,M.; THOMAS, S. A Novel Method for the Synthesis of Cellulose Nanofibril Whiskers from Banana Fibers and Characterization **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, p. 5617–5627, 2008.
29. **TAPPI**. T 550 om-03. Determination of equilibrium moisture in pulp, paper and paperboard for chemical analysis. 2008, 8p.
30. **TAPPI**. T 211 om-02. Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525°C. 2002b, 5p.
31. <http://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Soxhlet_Extractor.jpg>. Acesso em 13 jun. 2010.
32. **TAPPI**. T 204 cm-97. Solvent extractives of wood and pulp. 1997, 4p.

33. SALIM, R.; WAHAB, R. Effect of oil heat treatment on chemical constituents of semantan bamboo (*Gigantochloa scortechinii* Gamble). **Journal of Sustainable Development**, v.1, n.2, p.91-98, 2008.
34. **TAPPI**. T 203 cm-99. Alpha-, beta- and gamma-cellulose in pulp. 2009, 7p.
35. SOUZA, L. A. C. **Evolução da tecnologia de policromia nas esculturas em Minas Gerais no Século XVIII: O interior inacabado da Igreja Matriz de Nossa Senhora da Conceição, em Catas Altas do Mato Dentro, um monumento exemplar**. Belo Horizonte, 1996. Tese de doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais.
36. TEIXEIRA, E.M.; CORRÊA, A.C.; MANZOLI, M.; LEITE, F.L.; OLIVEIRA, C.R.; MATTOSO, L.H.C. Cellulose nanofibers from white and naturally colored cotton fibers. **Springer Science+Business Media B.V.**, 2010.