



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

CENTRO DE TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS

MATERIAIS

ANDRÉ LUÍS SOUSA PEREIRA

NANOCOMPÓSITOS BASEADOS EM PVOH E NANOCRISTAIOS DE CELULOSE

OBTIDOS DE PSEUDOCOAULE DE BANANEIRA

FORTALEZA – CE

MARÇO DE 2013

ANDRÉ LUÍS SOUSA PEREIRA

NANOCOMPÓSITOS BASEADOS EM PVOH E NANOCRISTAIOS DE CELULOSE
OBTIDOS DE PSEUDOCOAULE DE BANANEIRA

Proposta de dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Ceará como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientadora: Prof. Dra. Judith Pessoa de Andrade Feitosa

Co-orientadora: Prof. Dra. Morsyleide de Freitas Rosa

FORTALEZA – CE
MARÇO DE 2013

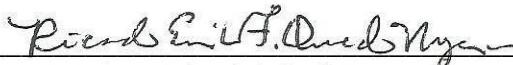
ANDRÉ LUÍS SOUSA PEREIRA

NANOCOMPÓSITOS BASEADOS EM PVOH E NANOCRISTAIAS DE CELULOSE
OBTIDOS DE PSEUDOCOAULE DE BANANEIRA

Proposta de dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Ceará como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

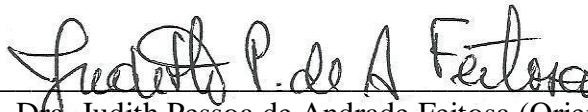
Aprovada em: 15 / Março / 2013

BANCA EXAMINADORA



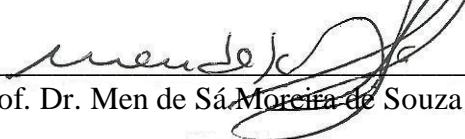
Prof. Ricardo Emílio Ferreira Quevedo Nogueira

Universidade Federal do Ceará (UFC)



Profa. Dra. Judith Pessoa de Andrade Feitosa (Orientadora)

Universidade Federal do Ceará (UFC)



Prof. Dr. Men de Sá Moreira de Souza Filho

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE)



Profa. Dra. Morsyleide de Freitas Rosa (Co-orientadora)

Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus.

Ao meu pai Aluísio, a minha mãe Elady
e a minha irmã Gabriela.

AGRADECIMENTOS

A CAPES e ao CNPQ, pelo apoio financeiro com a manutenção de bolsa de auxílio.

Aos professores participantes da banca examinadora, Ricardo Emílio, Judith Pessoa, Morsyleide de Freitas e Men de Sá, pelo tempo e pelas valiosas colaborações e sugestões.

À Profa. Dra. Judith Pessoa de Andrade Feitosa pela excelente orientação.

À Profa. Dra Morsyleide Freitas Rosa pela co-orientação, oportunidades e crescimento profissional.

À Ana Iraidy e à Niedja Fittipaldi pela colaboração durante os estudos sobre nanocelulose.

À Lílian Chayn e à Ana Cassales por todo o apoio, atenção e dedicação durante a realização das atividades no Laboratório de Tecnologia da Biomassa (Embrapa) e pelas análises de DSC, Potencial Zeta, MEV.

Ao Prof. Carlos Cáceres da Unilab, pelas reflexões, críticas e sugestões e pelos ensaios de tração.

Ao Prof. Men de Sá, ao João Paulo e a todos os colegas e pesquisadores do Laboratório de Tecnologia da Biomassa (Embrapa) pelas reflexões, críticas e sugestões.

Ao Prof. José Marcos Sasaki pelas análises de Raios-X.

Aos colegas e pesquisadores do Laboratório de Embalagens (Embrapa) pelas reflexões, críticas e sugestões e pelas análises ópticas e de permeabilidade.

Ao Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da UFC pelas análises térmicas (TGA) e químicas (FTIR).

Ao Centro de Pesquisa Aggeu Magalhães da Fundação Oswaldo Cruz, pelas micrografias da nanocelulose.

RESUMO

A utilização de materiais poliméricos oriundos do petróleo na fabricação de produtos de difícil decomposição leva a estudos e desenvolvimento de materiais parcialmente ou completamente biodegradáveis e de fontes renováveis. A celulose é um grande alvo destas pesquisas, não somente por suas diversas fontes, mas também pela vasta aplicabilidade, principalmente em nanocompósitos. O Brasil, um país do agronegócio, possui uma grande fonte de biomassa proveniente dos resíduos do setor agroindustrial. Uma dessas fontes é a fibra do pseudocaule da bananeira, que é utilizada como adubo e cobertura de solo no próprio bananeiral. Tendo a grande geração de resíduos no bananeiral como oportunidade, o desenvolvimento de novas alternativas de aproveitamento amplia as opções de agregação de valor e contribui para reduzir os seus impactos negativos. No presente trabalho, fibras do pseudocaule da bananeira (PCB), variedade Pacovan, foram avaliadas como possível fonte para obtenção de nanocelulose para elaboração de nanocompósitos em matriz de poli(álcool vinílico) (PVOH), um polímero hidrofílico e biodegradável. Inicialmente, o PCB foi dividido em quatro frações: fração externa, central, interna e núcleo para posterior caracterização química, térmica e morfológica. Em razão do maior conteúdo de celulose e cristalinidade, utilizaram-se as frações externas como matéria-prima para a obtenção de nanocelulose. Após branqueamento em meio alcalino, a fibra foi submetida à hidrólise ácida (H_2SO_4 62% m/m, 70 min, 45 °C) para obtenção dos nanocristais de celulose. A nanocelulose obtida do PCB apresentou-se como uma suspensão estável de coloração marrom. Tipicamente, os nanocristais apresentaram comprimentos (L) de 135,0 nm e diâmetros (d) situados em torno de 7,2 nm; o que reproduziu razões de aspecto (L/d) de 21,2. A nanocelulose foi aplicada em uma matriz polimérica biodegradável e solúvel em água, o poli (álcool vinílico), para obtenção de filmes nanocompósitos de diferentes concentrações (0, 1, 3 e 5% em base seca de matriz). A adição de nanocelulose melhorou as propriedades mecânicas dos filmes até a concentração de 3%, diminuiu as propriedades térmicas em todas as concentrações, melhorou a propriedade de barreira ao vapor de água gradualmente, com pequenas mudanças nas propriedades ópticas evidenciando uma oportunidade de aplicação desse filme nanocompósito para embalagem. Além disso, representando uma alternativa de agregação de valor a um relevante resíduo do agronegócio.

Palavras-chave: nanocelulose, nanocompósitos, pseudocaule da bananeira, embalagens.

ABSTRACT

The use of polymeric materials from petroleum in the manufacture of difficult decomposition products leads to studies and development of partially or completely biodegradable materials from renewable sources. Cellulose is a major target of this research, not only for its various sources, but also by the wide applicability, especially in nanocomposites. Brazil, a country of agribusiness, has a large source of waste biomass from the agribusiness sector. One such source is the fiber from the banana pseudostem , which is used as fertilizer and soil cover in bananeiral own. Having a big residue generation in banana crop as an opportunity, the development of new alternative utilization expands the options of adding value and helps to reduce the negative impacts. In the present work, fibers from the banana pseudostem (PCB), Pacovan variety, were evaluated as a possible source for obtaining nanocellulose for preparation of nanocomposites in matrix of polyvinyl alcohol (PVOH), a hydrophilic and biodegradable polymer. Initially, the PCB was divided into four fractions: external fraction, central fraction, inner fraction and core for subsequent chemical, thermal and morphological characterization. Because of the higher cellulose content and crystallinity, we used the external fractions to obtain nanocellulose. After bleaching in alkaline environment, the pulp was subjected to acid hydrolysis (H_2SO_4 62% m / m, 70 min, 45 ° C) and reduced to cellulose nanocrystals. The nanocellulose extracted from the PCB appeared as a stable brown suspension. Typically, the crystals exhibited lengths (L) of 135.0 nm, and diameters (d) situated around 7.2 nm, which reproduces aspect ratios (L/d) 21.2. The nanocellulose was applied to a biodegradable polymeric matrix and water-soluble polyvinyl alcohol, to obtain nanocomposite films of different concentrations (0, 1, 3 and 5% on dry basis matrix). The addition of nanocellulose improved the mechanical properties of the films to 3% concentration, diminished the thermal properties at all concentrations, improved barrier property to water vapor gradually with small changes in the optical properties evidencing an opportunity to apply this nanocomposite film for packaging. Moreover, representing an alternative of adding value to a relevant agribusiness residue.

Keywords: nanocellulose, nanocomposites, banana pseudostem, packaging.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2
2.1	A agroindústria brasileira	2
2.1.1	A bananicultura.....	2
2.2	Fibras vegetais	4
2.2.1	Celulose	6
2.2.2	Hemicelulose	7
2.2.3	Lignina.....	8
2.2.4	Extrativos.....	10
2.2.5	Caracterização das fibras do pseudocaule da bananeira.....	10
2.3	Obtenção da fibra de celulose	11
2.4	Nanocristais de celulose	12
2.5	Poli(álcool vinílico) (PVOH)	15
2.6	Biocompósitos e nanocompósitos	17
3	OBJETIVOS	20
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	21
4.1	Matéria-prima e reagentes	21
4.2	Obtenção das frações do pseudocaule da bananeira	21
4.3	Obtenção da fibra branqueada do pseudocaule da bananeira	22
4.4	Obtenção de nanocelulose do pseudocaule da bananeira.....	22
4.5	Obtenção dos filmes de nanocompósitos.....	23
4.6	Caracterização dos materiais	24
4.6.1	Caracterização química.....	24
4.6.2	Fluorescência de raios-x (FRX)	24
4.6.3	Difração de raios-x (DRX)	24
4.6.4	Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	25
4.6.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	25
4.6.6	Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	25
4.6.7	Distribuição de tamanho em espalhamento de luz dinâmico e análise da carga superficial (potencial zeta)	25
4.6.8	Análise termogravimétrica (TGA, DTG)	26
4.6.9	Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	26

4.6.10	Ensaios mecânicos.....	27
4.6.11	Permeabilidade ao vapor de água (WVP).....	27
4.6.12	Cor e opacidade.....	28
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	29
5.1	Caracterização da fibra bruta.....	29
5.1.1	Caracterização morfológica das frações de pseudocaule da bananeira	29
5.1.2	Composição química integral do pseudocaule da bananeira	29
5.1.3	Composição química das frações do pseudocaule da bananeira.....	31
5.1.4	Análise do infravermelho por transformada de Fourier das frações do pseudocaule da bananeira.....	33
5.1.5	Análise da difração de raios-x das frações do pseudocaule da bananeira	35
5.1.6	Análise das micrografias de varredura das frações do pseudocaule da bananeira	36
5.1.7	Análise termogravimétrica (TGA/DTG) das frações do pseudocaule da bananeira	37
5.1.8	Análise por calorimetria diferencial de varredura (DSC) das frações do pseudocaule da bananeira	39
5.1.9	Análise por fluorescência de raios-X das frações do pseudocaule da bananeira	41
5.2	Caracterização da fibra branqueada e da nanocelulose	42
5.2.1	Obtenção da fibra branqueada	42
5.2.2	Obtenção dos nanocristais de celulose de pseudocaule da bananeira	43
5.2.3	Análise de FTIR da fibra branqueada e da nanocelulose	43
5.2.4	Análise termogravimétrica da fibra branqueada e da nanocelulose (TGA/DTG).....	45
5.2.5	Análise do tamanho de partícula e da carga superficial (Potencial Zeta) da nanocelulose	46
5.2.6	Análise por micrografia eletrônica de transmissão (MET) da nanocelulose	47
5.3	Caracterização dos filmes nanocompósitos	49
5.3.1	Obtenção dos filmes nanocompósitos	49
5.3.2	Análise por calorimetria diferencial de varredura dos filmes (DSC)	50
5.3.3	Ensaios mecânicos de tração dos filmes	52
5.3.4	Permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes	53
5.3.5	Análise por colorimetria e opacidade dos filmes	54
6	CONCLUSÃO	56
7	TRABALHOS FUTUROS.....	57

REFERÊNCIAS.....	59
-------------------------	-----------

1 INTRODUÇÃO

A dependência do uso de polímeros derivados do petróleo leva a produtos de difícil degradação e acúmulo contínuo nos aterros sanitários. Um dos agravantes é a utilização desses materiais como embalagens descartáveis. Por essa razão, torna-se crescente o estudo e desenvolvimento de novos materiais com ênfase em matérias-primas renováveis e polímeros biodegradáveis (FARUK *et al.*, 2012; MOON *et al.* 2011).

Países de grande área territorial onde o setor agroindustrial é bem desenvolvido geram grandes quantidades de biomassa como resíduo. Assim no Brasil encontram-se várias oportunidades de estudo de fibras oriundas destes processos, dentre elas as fibras do pseudocaule da bananeira. Na pós-colheita, o pseudocaule é removido e cortado para servir de adubo e cobertura para o solo do bananeiral, mas o manejo inadequado pode levar ao surgimento de pragas e animais nocivos. O desenvolvimento de novas alternativas de aproveitamento amplia as opções de agregação de valor e contribui para reduzir os impactos negativos.

A celulose é o polímero natural mais abundante e o principal constituinte estruturante das fibras vegetais, conferindo estabilidade e resistência, além de ser biodegradável. A utilização da celulose na área de polímeros tem chamado a atenção pela vasta aplicabilidade, entre elas biocompósitos e nanocompósitos. Nos biocompósitos, a celulose micronizada age como carga, diminuindo o custo e aumentando a biodegradabilidade de polímeros derivados do petróleo, com mínima ou nenhuma perda nas propriedades mecânicas. Na escala nanométrica, as nanoestruturas de celulose, adicionadas em pequenas quantidades, exibem características mecânicas excepcionais, o que as torna uma das mais atraentes classes de materiais para elaboração de nanocompósitos (MOON *et al.* 2011).

Uma das alternativas é a utilização de polímeros biodegradáveis e que possuam boa interação com a nanocelulose, dispensando o uso de compatibilizantes. Um dos candidatos é o poli (álcool vinílico) (PVOH), um polímero hidrofílico e biodegradável que forma pontes de hidrogênio com a nanocelulose. No presente trabalho, propõe-se utilizar fibras do pseudocaule da bananeira (PCB), variedade Pacovan, para obter de nanocelulose e avaliar o seu efeito nas propriedades de um filme nanocompósito utilizando uma matriz polimérica biodegradável (PVOH), como possível aplicação na área de embalagens.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 A agroindústria brasileira

Os resíduos agrícolas representam, em geral, um problema de eliminação, uma vez que podem levar à contaminação do meio ambiente. Alguns destes resíduos são constituídos por fibras oriundas de plantas, que são uma fonte prontamente disponível de biomassa lignocelulósica abundante e de baixo custo (OLIVEIRA *et al.*, 2007). Essas fibras lignocelulósicas podem se tornar competidores ideais para as fibras sintéticas, caras e não renováveis, em materiais compósitos, principalmente na indústria automotiva (SATYANARAYANA *et al.*, 2007). O Brasil, tendo uma área de grande colheita, solo fértil, e condições climáticas adequadas, cultiva muitas fontes dessa biomassa lignocelulósica. Algodão, bagaço de cana, coco, abacaxi, juta, rami, sisal e banana são fontes de fibras convencionais no Brasil (SATYANARAYANA *et al.*, 2007). Os dados referentes à produção estão relacionados na Tabela 1. Dentre os itens citados, há grande geração de resíduos por parte do bagaço da cana-de-açúcar, da palha e da espiga de milho, da casca do coco, e principalmente da bananeira, como será discutido a seguir.

Tabela 1 — Produção brasileira dos itens mais produzidos em 2011 e de fibras produzidas em 2004.

Mercadoria	Produção (ton. métricas), 2011	Mercadoria	Fibras produzidas (ton.
			métricas), 2004
Cana de açúcar	734.006.000	Sisal	199.000
Soja (grão)	74.815.400	Curauá	15.000
Milho (grão)	55.660.400	Malva	10.000
Arroz (grão)	13.477.000	Juta	2.000
Banana	7.329470	Rami	1.000
Trigo	5.690.040		
Semente de algodão	3.194.550		
Coco (fruto)	2.943.650		

Fonte: FAOSTAT (2012) e Satyanarayana *et al* (2007).

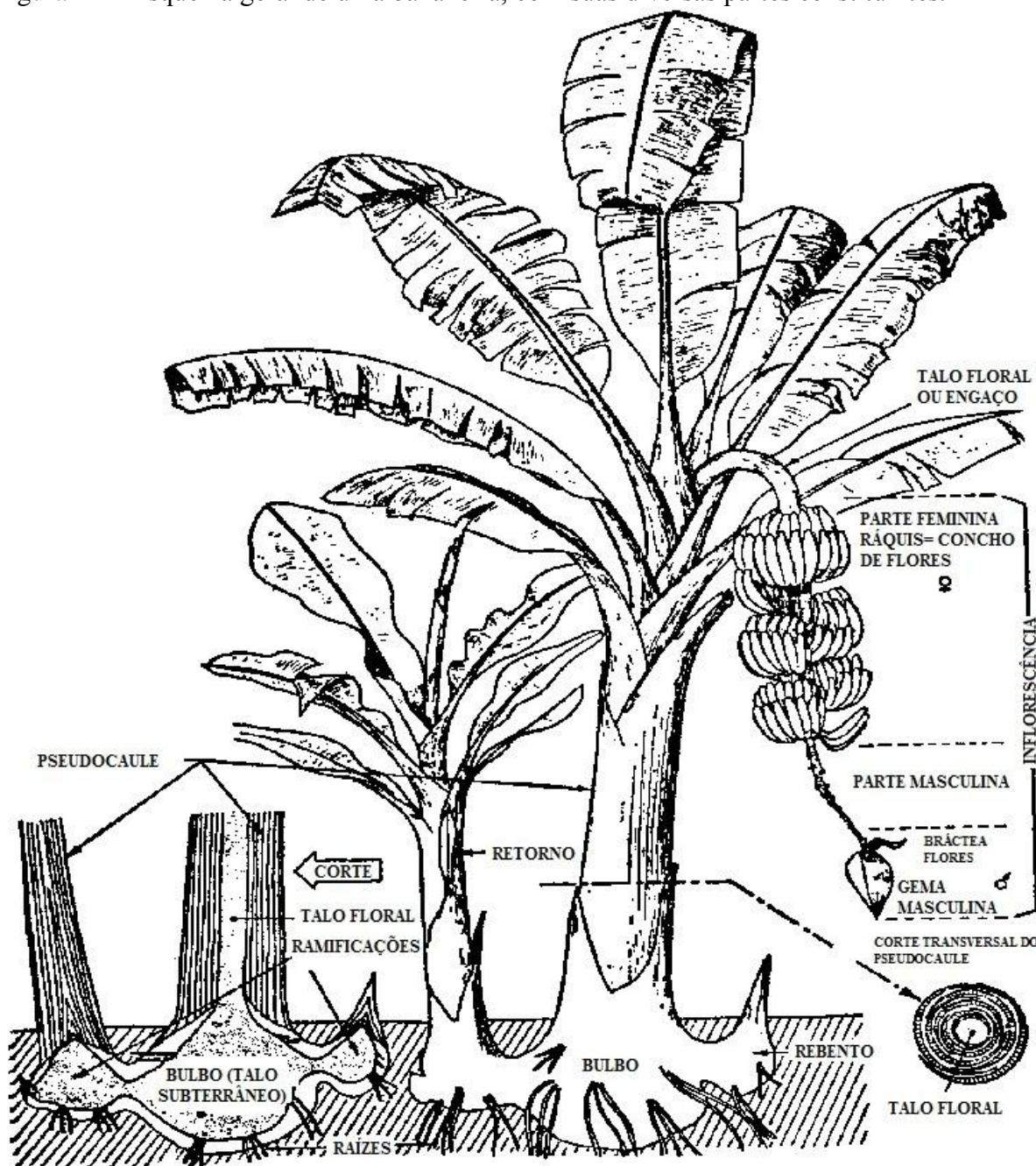
2.1.1 A bananicultura

O Brasil produziu cerca de 7 milhões de toneladas de bananas em 2010 (FAOSTAT, 2012). Junto com a Índia, China, Filipinas e Equador, foi um dos cinco maiores produtores de

banana em 2010 (FAOSTAT, 2012). No Brasil, após a colheita do fruto em cachos, cerca de 6,6 milhões de toneladas de biomassa de banana são produzidas (SATYANARAYANA *et al.*, 2007). Essa biomassa é geralmente deixada sobre o solo para evitar a erosão, controlar o crescimento de ervas daninhas e agir como fertilizante orgânico. As variedades mais exploradas são Prata, Prata Anã e Pacovan, que são responsáveis por aproximadamente 60% da área cultivada com banana no Brasil (EMBRAPA SEMIÁRIDO, 2009). A bananeira da cultivar Pacovan é classificada como Musa AAB, do subgrupo Prata, e é principalmente cultivada no Nordeste do Brasil. Também é cultivada na Índia, Austrália (Queensland) e nas ilhas do Oeste do Pacífico, onde é conhecida como Pachanadan, *Improved Lady's Finger* e *Lady's Finger*, respectivamente (MORTON, 1987). É também referida como Pacha Naadan (PLOETZ *et al.*, 2007).

A bananeira, muitas vezes referida erroneamente como uma "árvore", tem uma haste áerea muito suculenta, devidamente indicada como o "pseudocaule", que é um agregado cilíndrico composto por bases de caules de folhas das bainhas do pecíolo (MUKHOPADHYAY *et al.*, 2009). Existe também uma haste subterrânea, conhecida como rizoma, e a parte que suporta as bananas, com o nome de pedúnculo, talo ou ráquis. Uma representação esquemática do pseudocaule da bananeira está ilustrada na Figura 1. As folhas e talos do pseudocaule são eliminados após a colheita da fruta. Em termos de peso seco, a variedade Cavendish produz cerca de 8 ton/ha de pseudocaule, 7,7 t/ha de folhagem e 0,5 t/ha de ráquis (SOFFNER, 2001). Não existem dados disponíveis sobre a cultivar Pacovan. No entanto, em comparação com a variedade Cavendish, a planta Pacovan é mais alta (3,3 vs 2,7 m), o número de folhas vivas na colheita é mais elevado (7,7 vs 4,7) e os diâmetros dos pseudocaules são semelhantes (cerca de 21 cm) (LIMA *et al.*, 2009). Assim, é razoável supor que os resíduos da Pacovan pelo menos podem ser comparáveis com os relatados para a Cavendish.

Figura 1 — Esquema geral de uma bananeira, com suas diversas partes constituintes.



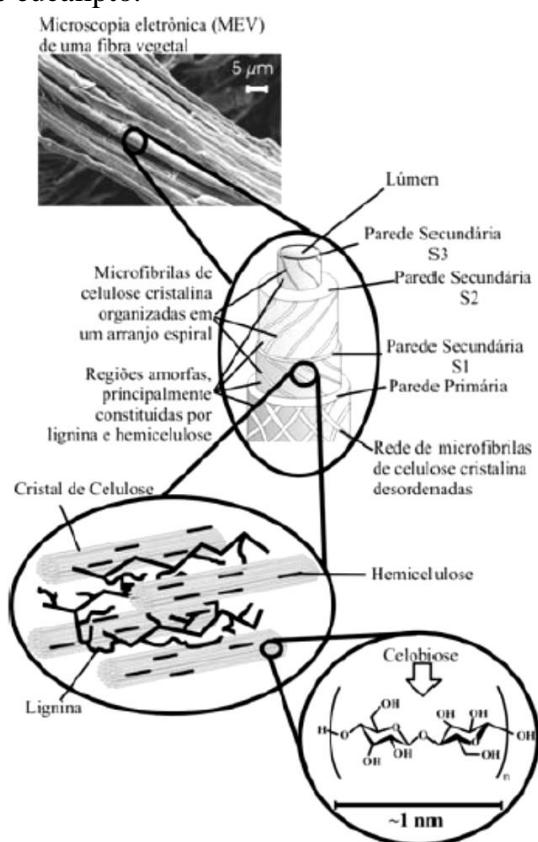
Fonte: Coelho *et al.* (2001).

2.2 Fibras vegetais

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, tem-se 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 (KAMEL, 2007). 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 composta por feixes de nanofibras orientadas lado a lado formando um ângulo agudo com o eixo do feixe, causando um aumento da resistência mecânica, característica da fibra de celulose (IOELOVICH, 2008). O feixe é envolto em uma matriz de hemicelulose e lignina (Figura 2).

Figura 2 — Representação esquemática dos constituintes de uma fibra vegetal. A imagem de MEV é referente à fibra de eucalipto.



Fonte: Silva *et al* (2009)

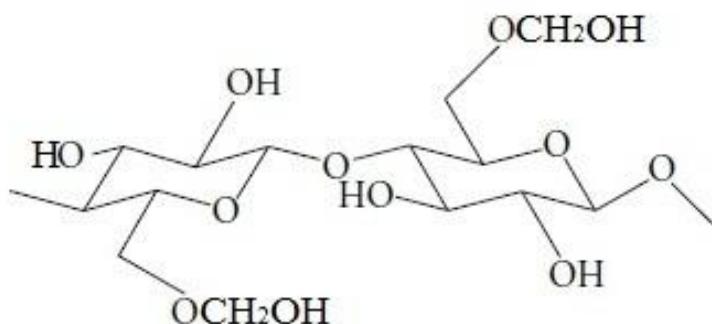
Cada nanofibra é composta de regiões cristalinas, resultantes da ação combinada da biopolimerização e cristalização da celulose via processos enzimáticos, e regiões amorfas, resultantes da má formação da estrutura devido à alteração no processo de cristalização (SILVA; D'ALMEIDA, 2009).

2.2.1 Celulose

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 polissacarídeo linear da β -(1 → 4)-D-glucopiranose (MORÁN *et al.*, 2008), de estrutura regular construído de unidades repetidas de D-glucopiranose por ligações 1,4- β glucosídicas (IOELOVICH, 2008), denominada celobiose (Figura 3). Forma longas cadeias, chamadas fibras elementares, com ligações intermoleculares por ligações de hidrogênio e forças de van der Walls (Figura 4).

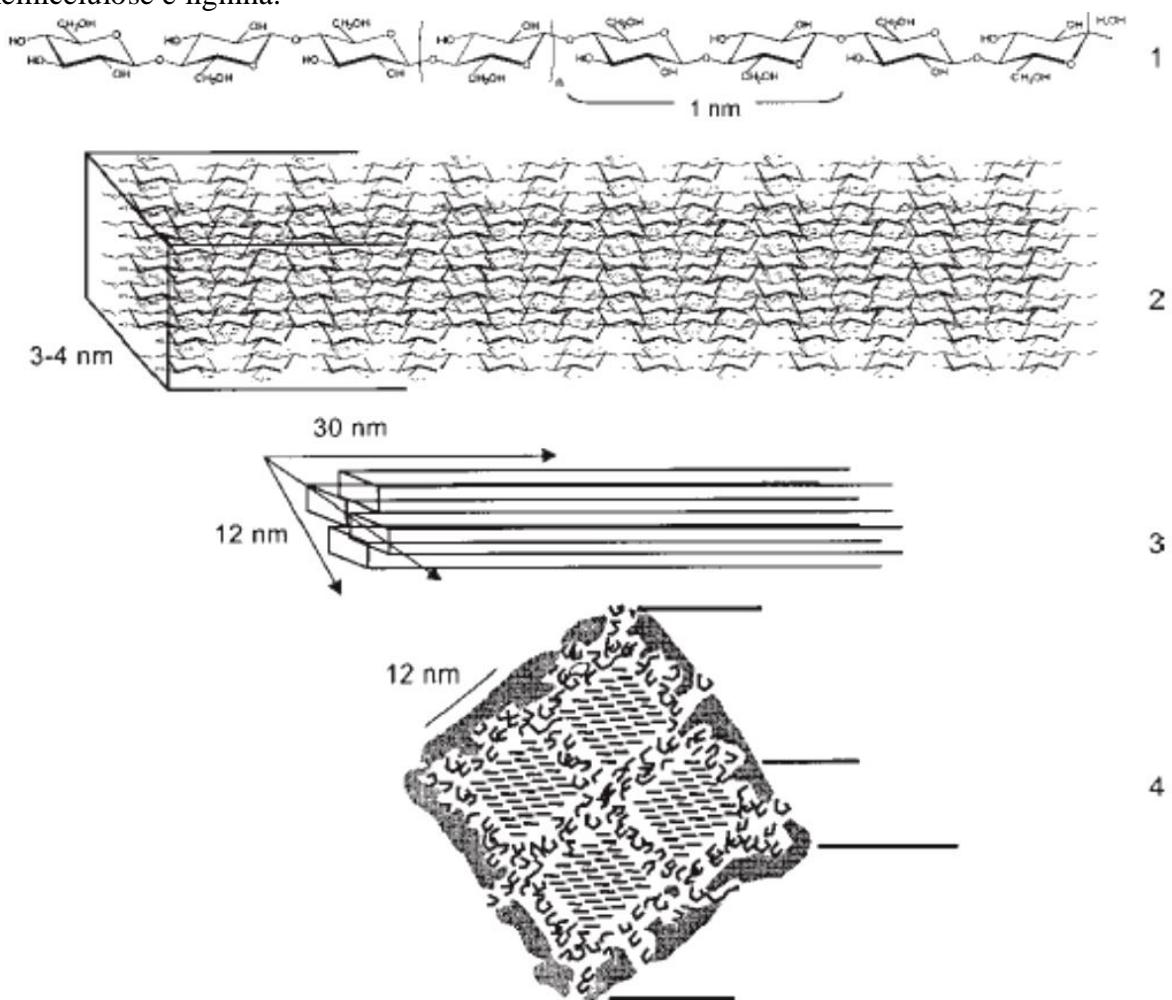
A celulose nativa, a mais abundante, foi denominada celulose I, e possui duas conformações, as celuloses I_α e I_β . A partir dessas formas, é possível obter mais cinco formas: celulose II, III_1 , III_2 , IV_1 e IV_2 (MOON *et al.*, 2011). Devido à estabilidade, a celulose I_α é convertida em I_β sob tratamento térmico. Com um tratamento alcalino utilizando NaOH, ambas são convertidas em celulose II. Em contato com NH₃ a forma nativa é convertida em celulose III_1 , sendo reversível para a celulose I_β com aquecimento. Com glicerol a 260°C a celulose II é convertida em celulose III_2 , numa reação reversível. Com glicerol a 260°C a celulose III_1 é convertida em celulose IV_1 , sob determinadas condições a celulose III_2 é convertida em IV_2 (SILVA; D'ALMEIDA, 2009). A celulose I é o alomorfo mais forte, possuindo módulo de elasticidade de 13 a 17 GPa, ao contrário da celulose II e das outras formas, com módulo de elasticidade de 9 GPa e 0,8 ±0,1 respectivamente (HUBER *et al.*, 2012).

Figura 3 — Monômero da celulose, a celobiose.



Fonte: Kalia *et al.* (2011).

Figura 4 — Representação esquemática da associação química na parede celular de uma planta. (1) Cadeia principal da celulose com a indicação do comprimento de sua unidade estrutural básica, a celobiose; (2) Rede de cadeias de celulose na fibra elementar; (3) Cristalito de celulose (4) seção transversal da microfibrila, mostrando os cristalitos em meio a matriz de hemicelulose e lignina.



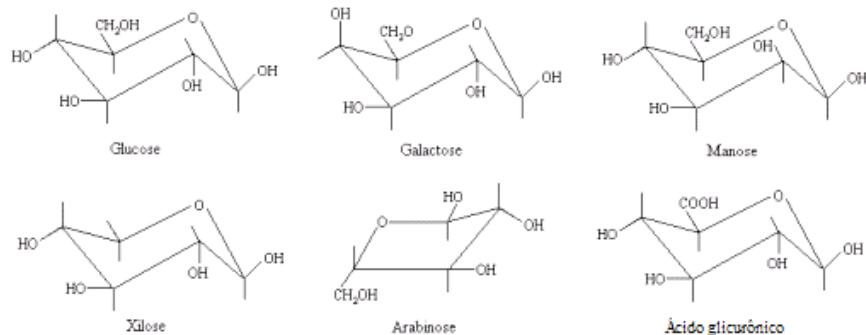
Fonte: Ramos *et al.* (2003).

2.2.2 Hemicelulose

A hemicelulose é um polissacarídeo complexo de peso molecular inferior ao da celulose, de fórmula química não definida, altamente ramificada e aleatória, formada de diferentes tipos de monosacarídeos, tais como a D-xilose, a D-manoose, a D-galactose, a D-glucose, a L-arabinose, ácidos 4-O-metil-glicurônico, D-galacturônico e D-glicurônico (Figura 5). Sua estrutura é definida como amorfã (MORAN *et al.*, 2008). A principal diferença com a celulose é que a hemicelulose tem ramificações com cadeias curtas laterais constituídas por diferentes açúcares (Figura 6). Em contraste com a celulose, é facilmente hidrolisável e

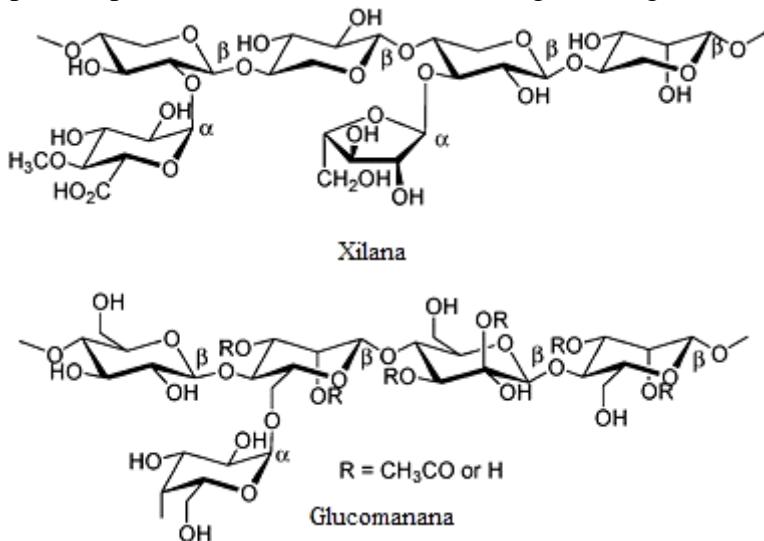
solúvel em meio alcalino, mas não forma agregados, mesmo quando co-cristalizado com cadeias de celulose (PÉREZ *et al.*, 2005).

Figura 5 — Moléculas de açúcares monômeros precursores das hemiceluloses.



Fonte: www.engin.umich.edu.

Figura 6 — Exemplos de polímeros de xilose, xilana, e de glucose, glucomanana.



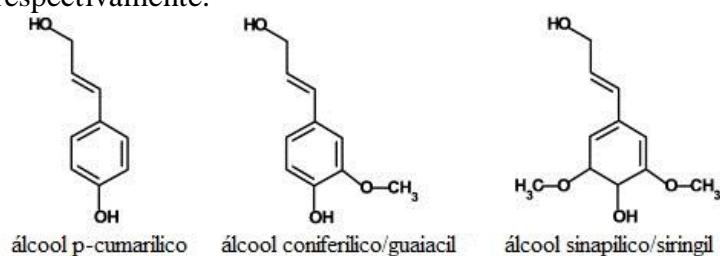
Fonte: Dutta *et al.* (2012).

2.2.3 Lignina

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 amorfó, 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 coníferílico (guaiacil propanol), álcool p-cumarílico (p-

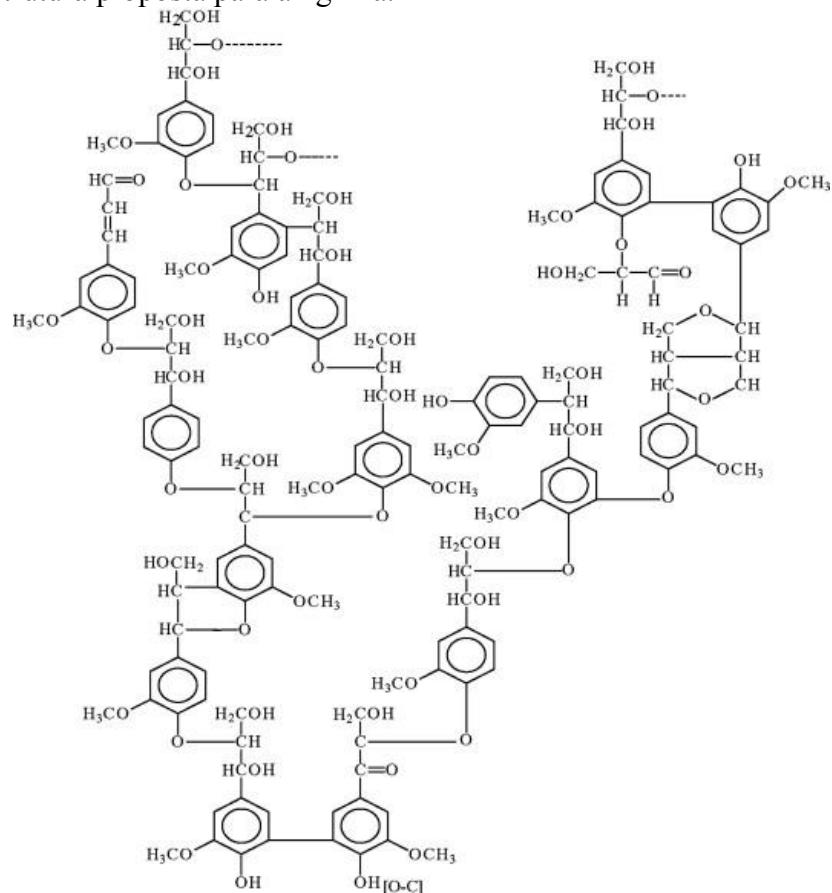
hidroxifenil propanol) e álcool sinapílico (siringil propanol) (Figura 7). O álcool coniferílico é o componente principal de ligninas de madeira macia, enquanto álcoois guaiacílico e siringílico são os principais constituintes da lignina de madeira. O resultado final desta polimerização é uma estrutura heterogênea cujas unidades básicas estão ligadas por ligações C-C e aril-éter, com o éter aril-glicerol β -aril sendo a estrutura predominante (PÉREZ *et al.*, 2005) (Figura 8).

Figura 7 — Estruturas dos monolignóis precursores que polimerizam para formar ligninas. As unidades de lignina que correspondem a cada precursor são conhecidas como coumaril, guaiacil e siringil, respectivamente.



Fonte: Power e Loh (2010).

Figura 8 — Estrutura proposta para a lignina.



Fonte: Mussatto, Fernandes e Roberto (2007).

2.2.4 Extrativos

Os extrativos são definidos como compostos que podem ser extraídos de materiais lignocelulósicos, tanto por solventes polares quanto por apolares, e não são componentes estruturais da parede celular. Nessa categoria, incluem-se vários compostos de baixa ou de média massa molecular, incluindo uma grande variedade de moléculas, tais como: alguns sais, açúcares e polissacarídeos (solúveis em água); ácidos ou ésteres graxos; alcoóis de cadeia longa; ceras; resinas; esteroides; e compostos fenólicos e glicosídeos (solúveis em solventes orgânicos) (PINO *et al.*, 2007; SILVÉRIO *et al.*, 2006; TAPPI, 1997).

Os extrativos podem variar quantitativa ou qualitativamente, oscilando, em materiais provenientes de madeiras, de 2% a 5%, podendo alcançar níveis de 15% em algumas espécies tropicais (MIYAUCHI; MORI; ITO, 2005; ZHANG *et al.*, 2007). Suas principais funções fisiológicas incluem o acúmulo de nutrientes, e a preservação da madeira contra ataques de bactérias, fungos e cupins, e contra a formação de cor e de aromas (PINO *et al.*, 2007; SUN; SUN, 2001; ZHANG *et al.*, 2007).

2.2.5 Caracterização das fibras do pseudocaule da bananeira

Sabe-se bem que a composição das plantas varia com a localização geográfica, idade, variedade, condições climáticas, dentre outros fatores (JAYAPRABHA *et al.*, 2011). No que diz respeito à bananeira, diferentes resultados foram relatados em relação à composição das fibras do pseudocaule. O teor de α -celulose, variando de 31,3-63,9%, foi determinado por Bilba *et al.* (2007) e Abdul Khalil *et al.* (2006), respectivamente. Além disso, uma variação muito maior foi observada na percentagem de hemicelulose, onde o menor valor relatado foi de 0,8% (GUIMARÃES *et al.*, 2009) e o mais elevado foi de 33,6% (Li *et al.*, 2010). Conteúdos de lignina de 11,2% (ROMERO-ANAYA *et al.*, 2011) para 18,6% (ABDUL KHALIL *et al.*, 2006) e de cinzas de 1,2% (SATYANARAYANA *et al.*, 2007) para 10,7% (JAYAPRABHA *et al.*, 2011) foram publicados. Os extrativos não foram determinados por todos os autores que analisaram o pseudocaule de bananeira. No entanto, valores que variam de 3,05% a 10,6% foram relatadas por Li *et al.*, 2010 e Abdul Khalil *et al.* (2006), respectivamente.

Variações na composição também foram relatadas em diferentes camadas de pseudocaule da bananeira (PCB). Quinze bainhas (agrupados em cinco, por exemplo) do pseudocaule de Nendran (AAB), uma variedade de *Musa* cultivada na Índia, foram analisadas (JAYAPRABHA *et al.*, 2011). Havia uma diferença marcante em determinados constituintes

dentro do PCB. Um aumento do conteúdo de lignina e uma diminuição no conteúdo de pectina das camadas mais internas para as mais externas foram observados. No entanto, não há tendências proeminentes no conteúdo celulósico e hemicelulósico. Quando as bainhas foram agrupados em três regiões (externa, média e interna), Jayaprabha *et al.* (2011) verificaram que a região interior continha fibras finas e as fibras exteriores eram mais espessas.

O PCB pode ser separado em duas partes: as bainhas das folhas, ou pseudocaule, e o frágil núcleo tubular, também chamada de haste floral ou gema apical de crescimento. O núcleo está localizado no centro do pseudocaule e possui diâmetro de cerca de 5-6 cm (AZIZ *et al.*, 2011) e tem menor teor de celulose do que as bainhas das folhas. Uma variação de 14,4 a 37,1% foi observada na "Dwarf Cavendish" colhida na Ilha da Madeira, Portugal (OLIVEIRA *et al.*, 2007). *M. acuminata Colla A*, colhida também na Ilha da Madeira, apresentou maior teor de celulose no material externo (bainhas foliares) Cordeiro *et al.* (2004). Uma tendência semelhante foi relatado por Aziz *et al.* (2011) para *M. acuminata x balbisiana Colla cv. Awak*, coletada em Penang, Malásia. Os conteúdos de celulose do núcleo e bainhas foliares foram 27,4 e 42,1%, respectivamente. Portanto, a composição de pseudocaule de banana pode variar significativamente com a região morfológica do pseudocaule e também com a variedade e cultivar, afetando as suas possíveis aplicações. Vale ressaltar que as caracterizações não seguiram os mesmos critérios de preparo de amostra e metodologia, o que deve ser considerado em futuras comparações.

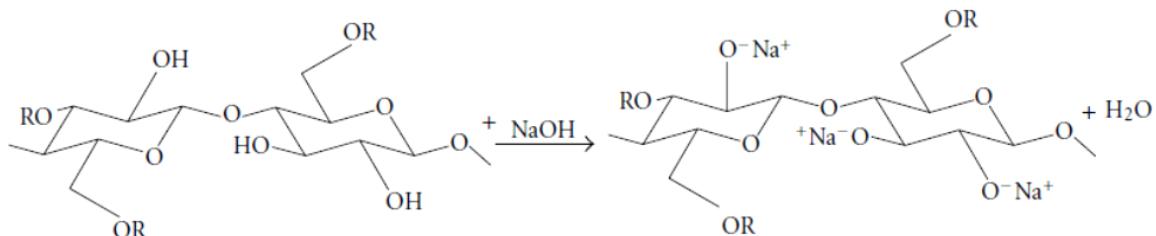
2.3 Obtenção da fibra de celulose

Para obter celulose de fontes lignocelulósicas, é necessário remover os componentes amorfos que envolvem as fibras celulósicas, tais como: hemiceluloses, lignina, ceras, gorduras, pectinas, amido e minerais. Os processos mais utilizados são: extração por lavagem, onde o material é tratado com solventes orgânicos e/ou inorgânicos para solubilização dos extractivos; mercerização, um tratamento alcalino com base forte, para solubilização de hemiceluloses, pectinas, ceras e óleos; e branqueamento, uma oxidação em meio básico ou ácido, para solubilização de lignina. Com isto, tem-se um material com maior cristalinidade e grande superfície de contato, para ser reduzido à escala nanométrica. (FARUK *et al.*, 2012; ELANTHIKKAL *et al.*, 2010; ABDUL KHALIL *et al.*, 2012).

Borysiak e Doczekalska (2005) estudaram a influência dos tempos de imersão de madeira de pinheiro em diferentes concentrações de NaOH na conversão da celulose I para

celulose II. Quanto maior a concentração e o tempo de exposição, maior a conversão. Fang, Sun e Tonkimsom (2000) conseguiram remover 44,2—71,9% das hemiceluloses e 52,7—87,8% das ligninas presentes nas fibras da palha de centeio branqueadas com H_2O_2 em meio alcalino, utilizando NaOH como base. Lu e Hsieh (2012) obtiveram um pó branco isolando a celulose da palha de arroz, aplicando diferentes tratamentos. Cheng *et al.* (2010) realizaram um pré-tratamento alcalino nas fibras da palha de milho e, testando várias condições, chegaram a uma remoção de cerca de 90% das hemiceluloses (grande parte xilose) com NaOH. É importante salientar que o tratamento alcalino modifica a superfície química das fibras (KALIA *et al.*, 2011), como é mostrada na Figura 9.

Figura 9 — Efeito do tratamento alcalino nas cadeias de celulose: substituição do hidrogênio das hidroxilas por íons Na^+ .



Fonte: Kalia *et al.* (2011).

Com o crescimento dos estudos sobre materiais lignocelulósicos, também cresce a conscientização de processos mais verdes. Alguns autores destacam o termo “totalmente livre de cloro” (*totally free chlorine*, TFC) para mostrar que o processo de obtenção de fibra celulósica não utiliza clorito ou qualquer traço de cloro, devido à geração dos produtos de reação chamados organoclorados, que causam grandes impactos ambientais se não tratados corretamente. Isso também elimina mais etapas do processo, em um futuro escalonamento, diminuindo os custos do processo (KHIDER; OMER; ELZAKI, 2012).

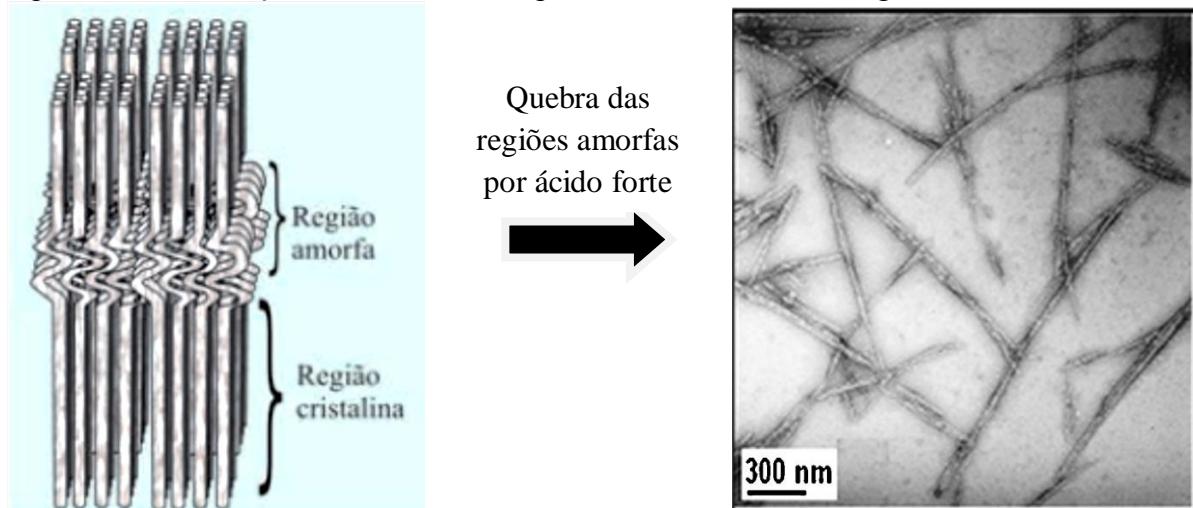
Após a escolha do(s) pré-tratamento(s), com a obtenção de um material com alto conteúdo celulósico e de grande superfície de contato, realiza-se o tratamento para obtenção da nanocelulose.

2.4 Nanocristais de celulose

Nanocristais de celulose, também referidos como *whiskers* ou celulose nanocristalina, são os domínios cristalinos de fontes celulósicas isolados por meio de hidrólise

ácida (SILVA; D'ALMEIDA, 2009). Essas nanoestruturas, quando isoladas, têm sido avaliadas como material de reforço em matrizes poliméricas pelo seu potencial em melhorar as propriedades mecânicas, ópticas, dielétricas, dentre outras, dessas matrizes. A nanocelulose apresenta diâmetros menores que 100 nm (HUBBE *et al.*, 2008), gerados pela remoção da parte amorfa das cadeias celulósicas por hidrólise com ácido forte (Figura 10), seguida da desagregação das partículas por ultrassom. Sua estrutura, em geral, aparenta forma de agulhas ou bastões. A cristalinidade e o tamanho dos cristais dependem da fonte. Nanocelulose de línter e celulose microcristalina comercial possuem comprimentos de 100 a 300 nm, enquanto a celulose de algas pode chegar a alguns micrômetros de comprimento. A funcionalidade da superfície também depende do ácido mineral utilizado na hidrólise: partículas obtidas com HCl exibem uma menor carga negativa do que as preparadas com H_2SO_4 , que produz soluções coloidais estáveis. O tempo de hidrólise também influencia o tamanho das partículas: quanto maior o tempo, menores serão as partículas obtidas (KLEMM *et al.*, 2011).

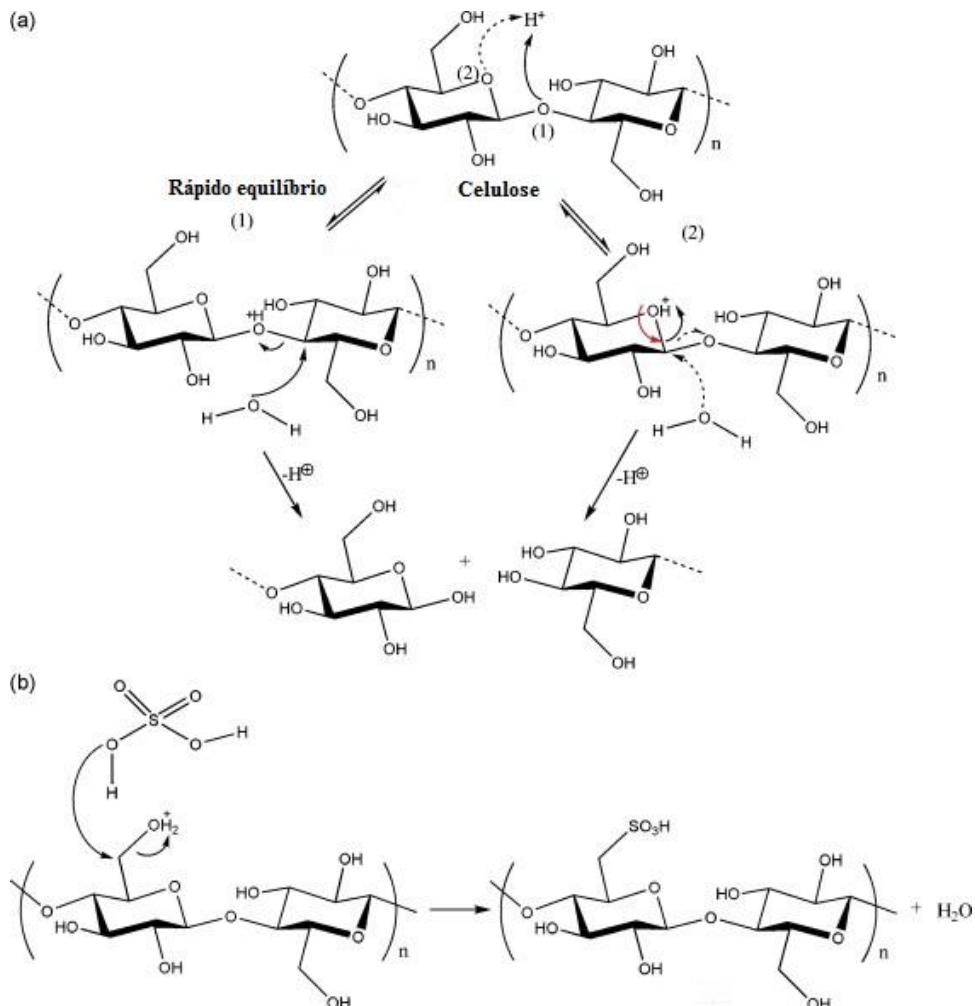
Figura 10 — Formação das nanocelulose por hidrólise seletiva da região amorfa.



Fonte: Silva *et al.* (2009); Abdul Khalil, Bhat e Ireana Yusra (2012).

A hidrólise ácida com H_2SO_4 é um dos métodos de obtenção que também funcionalizam a nanocelulose, neste caso, para aplicação em meio aquoso e matrizes hidrofílicas. Ácidos multivalentes provocam a esterificação da superfície da nanocelulose, por substituição dos grupos $-OH$ pelo grupo HSO_3^- , criando uma repulsão eletrostática causada pelos outros elétrons de valência (HUANG, 2012). O mecanismo das reações de hidrólise e esterificação está esquematizado na Figura 11.

Figura 11 — (a) Mecanismo de hidrólise da celulose e (b) esterificação dos nanocristais de celulose



Fonte: Lu and Hsieh (2010).

Lu e Hsieh (2012) obtiveram nanocristais de celulose por meio de hidrólise ácida (H_2SO_4) das fibras da palha de arroz. Zhou *et al.* (2012) estudaram os efeitos de três métodos de obtenção de nanoestruturas de celulose (celulose microcristalina comercial): a hidrólise ácida, a oxidação com TEMPO (4-Hidróxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxil) seguida de ultrassom, e o tratamento ultrassônico. Neto *et al.* (2013) obtiveram suspensões coloidais estáveis de nanocristais de celulose de casca de soja por hidrólise ácida (H_2SO_4). Huang *et al.* (2012) conseguiram obter uma solução orgânica fluida birefringente de nanofibras de celulose com superfície esterificada, fragmentando celulose nativa comercial (em pó), utilizando solventes orgânicos com agentes esterificantes, em moinho de bolas.

Celulose e nanocelulose podem ser obtidas a partir do PCB. Em particular, os *whiskers* e as nanofibrilas têm sido preparados por tratamento alcalino com desfibrilação de alta pressão (explosão a vapor) e tratamento ácido (CHERIAN *et al.*, 2008). O mesmo método

foi usado para extrair microfibrilas altamente purificadas com melhores propriedades térmicas e um maior conteúdo de celulose em comparação com os extraídos através de métodos gerais com base nos sucessivos tratamentos químicos e mecânicos (DEEPA *et al.*, 2011).

A nanocelulose tem despertado o interesse tanto pela riqueza de fontes, quanto pela aplicabilidade na área de compósitos, que incluem: efeitos ópticos em *displays* de cristal líquido, filmes de barreira nas indústrias de papel e embalagens, condutores elétricos, medicina (tecidos e liberação controlada de fármacos), propriedades magnéticas (baterias e cartões magnéticos), fabricação de cerâmicas com nanoporos (KALIA *et al.*, 2011; HUBBE *et al.*, 2008).

A nanocelulose tem sido utilizada para melhoria das propriedades mecânicas e de barreira em biocompósitos. Azeredo *et al.* (2012b) revestiram a acerola com filmes de polpa de acerola, alginato e nanocelulose de línter e de coco. Os autores observaram um aumento do tempo de prateleira das acerolas recobertas com o filme que serviu de barreira para o vapor de água, evitando a perda de peso e o surgimento de aberturas na casca dos frutos. Chen *et al.*, (2012) reportaram um aumento nas propriedades mecânicas e de barreira em nanocompósitos de poli(vinil álcool) e nanocelulose de línter e de casca de batata.

2.5 Poli(álcool vinílico) (PVOH)

O poli(álcool vinílico) (PVOH) é um polímero sintético, biodegradável, hidrofílico, não tóxico, e resistente à maioria dos compostos e solventes orgânicos. É o polímero solúvel em água mais produzido no mundo, onde 1.250 kt foram produzidos em 2007 (LEJA; LEWANDOWICZ, 2010). Embora seja polímero do álcool vinílico, é processado a partir do acetato de vinila, que é mais estável que o álcool vinílico. O processo consiste em duas etapas: a polimerização do acetato de vinila, e a hidrólise (alcoólise) do poli(acetato de vinila). A segunda etapa é a mais importante, pois é nela que se define a grade do PVOH, quanto ao seu grau de polimerização, definindo suas futuras propriedades e por consequência suas aplicações (CLARIANT, 1999). Uma comparação entre as propriedades de dois diferentes tipos de PVOH pode ser visualizada nas Tabelas 2 e 3. Uma comparação entre as estruturas químicas do PVOH parcialmente hidrolisado e do completamente hidrolisado pode ser visualizada na Figura 12.

Tabela 2 — Propriedades de dois diferentes tipos de poli(álcool vinílico).

Característica	Tipo	Viscosidade (mPa.s)	Grau de hidrólise (mol%)	Massa molar (g/mol)	Absorção de água (U.R.=50%;23°C)
Parcialmente hidrolisado	40-88	40±2,0	87,7±1,0	205.000	2,4
Completamente hidrolisado	28-99	28±2,0	99,4±0,4	145.000	2,9

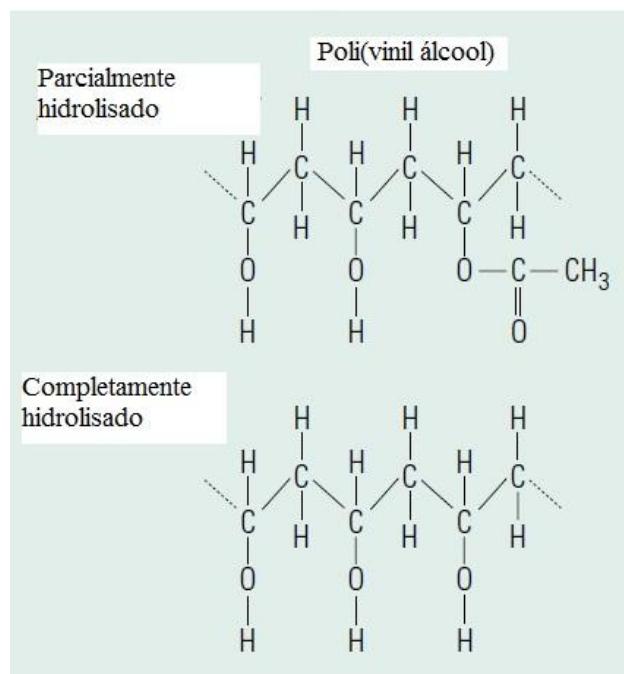
Fonte: Clariant (1999).

Tabela 3 — Propriedades mecânicas de filmes de dois diferentes tipos de poli(álcool vinílico) (10% m/m).

Característica	Tipo	Tensão máxima (N/mm ²)	Tensão na ruptura (N/mm ²)	Deformação na ruptura (%)
Parcialmente hidrolisado	40-88	50	38	220
Completamente hidrolisado	28-99	50	36	120

Fonte: Clariant (1999).

Figura 12 — Estrutura química do poli(vinil álcool) parcialmente e completamente hidrolisado.



Fonte: Clariant (1999)

O poli(álcool vinílico) possui uma gama de aplicações, divididas em: aplicações baseadas nas propriedades físicas e aplicações baseadas na reatividade. A reatividade do PVOH permite aplicações, tais como: acetilação, fiação e endurecimento de fios de PVOH, esponjas de PVOH, agente ligante em tecidos e fibra de vidro não-tecidos, pinturas e coberturas fotossensíveis em chapas de impressão; ligante fotossensível para pigmentos

luminescentes e colóide protetor para partículas de pigmento em televisores. As propriedades físicas do PVOH permitem outras aplicações, tais como: emulsificante, agente de colagem (*sizing agent*) na indústria têxtil e de papel, ligante e plastificante temporário em cerâmicas, plastificante em blendas, coberturas protetoras e removíveis, roupas e acessórios de proteção contra solventes orgânicos, agente de liberação de moldes em *casting* e laminação de resinas, produção de detergentes e produtos de limpeza, produtos fitossanitários, segundo branqueador em galvanoplastia e como banho de resfriamento para o aço indústria de metais, massa de enchimento (tintas tipo primer para madeira, em vernizes, aquarelas e tintas de emulsão) na indústria de tintas, argamassas e adesivos na indústria de construção civil, cosméticos (delineadores, máscaras faciais, cremes esfoliantes e abrasivos), microencapsulação e, principalmente, processamento como termoplástico, em extrusão ou injeção, na produção de filmes para embalagens (CLARIANT, 1999).

2.6 Biocompósitos e nanocompósitos

Um compósito é um material derivado da combinação de dois ou mais componentes, havendo sempre um componente matricial (contínuo) e uma carga (descontínua), que pode ter função estrutural, para se obter propriedades específicas desejadas, geralmente distintas das propriedades de cada um dos componentes individuais. No caso do componente estrutural que age como reforço, aumentando a resistência do material, a matriz transfere a solicitação mecânica (tensão) para o componente estrutural através da interface matriz/carga de reforço. O desenvolvimento de compósitos tem possibilitado novas aplicações para vários polímeros, melhorando não apenas suas propriedades, mas também a relação custo/benefício dos materiais (SORRENTINO *et al.*, 2007).

Biocompósitos, de uma maneira geral, são definidos como materiais compósitos feitos de fibras naturais/biofibras e polímeros derivados do petróleo, biodegradáveis ou não. Uma definição mais recente já considera os biocompósitos de fibras derivadas de plantas e biopolímeros derivados de resíduos da agroindústria, que são mais ambientalmente corretos, e já são referidos como compósitos verdes. Os polímeros biodegradáveis utilizados nos biocompósitos podem ser divididos em quatro famílias: os agropolímeros (ex.: polissacarídeos), obtidos por fracionamento da biomassa; os polímeros sintetizados por microorganismos via fermentação de biomassa (ex.: polihidroxialcanoato); os polímeros sintetizados a partir de monômeros obtidos da biomassa (ex.: ácido polilático); e os polímeros sintetizados pelo processo petroquímico (ex.: policraprolactona) (JOHN; THOMAS, 2008).

A diretiva de fim de vida dos veículos (*end of live vehicle*, ELV) na Europa afirma que até 2015, os veículos devem ser construídos de 95% de materiais recicláveis, sendo 85% recuperáveis através da reutilização ou reciclagem mecânica e 10% através de recuperação de energia ou reciclagem térmica, o que pode elevar o consumo de fibras naturais. Praticamente todos os grandes fabricantes de automóveis na Alemanha (Daimler Chrysler, Mercedes, Volkswagen, Audi, Grupo BMW, Ford e Opel) agora usam biocompósitos em várias aplicações, tais como componentes de proteção interior, como painéis de polipropileno e fibras naturais, que são produzidos pela Johnson Controls, Inc. para a Daimler Chrysler (JOHN; THOMAS, 2008).

As fibras da bananeira foram usadas como reforço em matrizes de polímeros, tais como o polipropileno (BISWAL *et al.*, 2012), cloreto de polivinila (ZAINUDIN *et al.*, 2009), blendas de polietileno/nylon (LIU *et al.*, 2009) e resina epoxy (MALEQUE *et al.*, 2007). As fibras longas de bananeira foram utilizadas na fabricação de compósitos para a indústria automobilística (GREINER; SCHLOESSER, 2003). Estes estudos sublinham a importância dos resíduos da bananeira, em particular as fibras do pseudocaule, no desenvolvimento de novos materiais. Deste modo, um resíduo de biomassa, que é tradicionalmente utilizado como adubo e cobertura de solo, pode encontrar um destino mais nobre por agregar valor como aditivo na composição de biocompósitos.

Nanocompósitos são materiais em que um dos componentes possui pelo menos uma das dimensões em escala nanométrica. São compostos de uma matriz, formada por um ou mais polímeros (blendas), onde partículas, em escala nanométrica (com pelo menos uma das dimensões inferior a 100 nm), são adicionadas em pequenas quantidades de base seca da matriz, geralmente até 5% (SIQUEIRA; BRAS; DUFRESNE, 2010; ABDUL KHALIL; BHAT; IREANA YUSRA, 2012), uma vantagem em comparação aos *fillers*. Os nanocompósitos podem ser classificados de acordo com a matriz utilizada (Tabela 4).

Tabela 4 — Classificação dos nanocompósitos baseados na literatura.

Nanocompósitos com matrizes hidrofílicas		Nanocompósitos com matrizes hidrofóbicas	
Matrizes não-biodegradáveis	Matrizes biodegradáveis	Matrizes não-biodegradáveis	Matrizes biodegradáveis
•Resinas de fenolformaldeído	•Poli(álcool vinílico) (PVOH)	•Polietileno (PE)	•Poli ácido lático (PLA)
•Resinas acrílicas	•Amido	•Polipropileno (PP)	•Policaprolactona (PCL)
•Resinas epóxi	•Amilopectina		
•Látex	•Quitosana		

Fonte: Siró e Placket (2010).

Tang e Alavi (2011) reportaram os recentes avanços em nanocompósitos de PVOH com nanocelulose de amido de ervilha, nanoesferas de linter de algodão, nanotubos de carbono, sílica esfoleada (montmorilonita) e quitina. Também ressaltam a utilização comercial de embalagens de blendas de PVOH e amido na Europa. Embora estes materiais sejam sensíveis à umidade, são superiores quando se trata de barreiras a oxigênio e dióxido de carbono. Também podem agir como barreira na área de alimentos, evitando a transferência de sabores e aromas de outros alimentos nas prateleiras dos supermercados. A resistência do PVOH à maioria dos compostos e solventes orgânicos também previne a contaminação por tintas de impressão. O PVOH pode ser extrusado junto de outros polímeros biodegradáveis, tais como o polihidroxialcanoato (PHA) e o poli(ácido láctico) (PLA), para embalagens multicamadas completamente biodegradáveis.

No presente trabalho, o PVOH será utilizado como matriz na obtenção de filmes nanocompósitos, onde se vê a oportunidade de utilizar a nanocelulose como aditivo natural para avaliar sua potencial melhoria das propriedades mecânicas e de barreira e, se possível, sem comprometer a qualidade dos filmes. Vários trabalhos abordam esse tema, tais como: Chen *et al.* (2012) com nanocelulose de casca de batata, Zhou *et al.* (2012) e Panaitescu *et al.* (2011) por diferentes rotas de obtenção de nanocelulose, Frone *et al.* (2011) estudaram nanocelulose produzida por ultrassom em variadas condições, Roohani *et al.* (2008) estudaram a influência da grade de PVOH com adição de nanocelulose de linter de algodão.

3 OBJETIVOS

Objetivos Gerais

Obter um nanocompósito elaborado a partir de poli(álcool vinílico) e nanocelulose de pseudocaule da bananeira (cultivar Pacovan).

Objetivos específicos:

- a) Caracterizar o pseudocaule da bananeira, cultivar Pacovan, em suas diferentes frações.
- b) Obter fibra de celulose do pseudocaule da bananeira por métodos/pré-tratamentos de curta duração (menores que 3 horas) e de poucas repetições/etapas, e caracterizar a fibra obtida;
- c) Obter nanoestruturas de celulose por hidrólise ácida seguida de ultrassom e caracterizar a nanocelulose obtida;
- d) Avaliar o efeito da adição da nanocelulose nas propriedades mecânicas, ópticas e de barreira ao vapor de água de filmes de PVOH, obtidos por *casting*.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Matéria-prima e reagentes

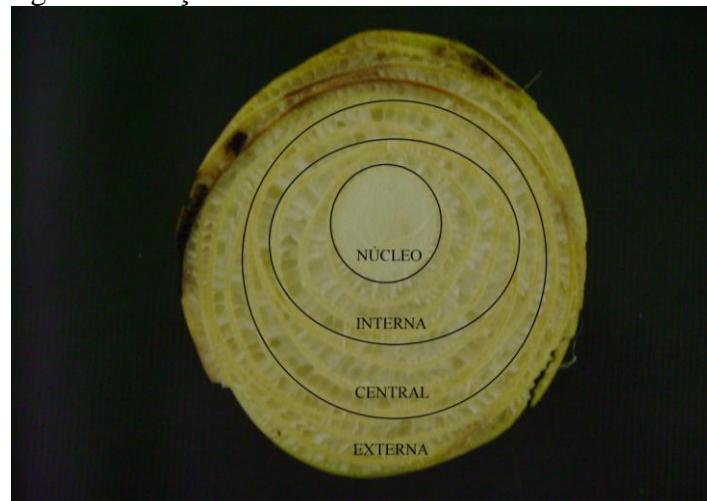
As amostras de pseudocaule de *Musa spp.*, cultivar Pacovan, foram colhidas de uma plantação de bananas no Campo Experimental da Embrapa Agroindústria Tropical, localizado no município de Paraipaba, Estado do Ceará, Brasil, em janeiro de 2011. As amostras foram obtidas a partir de plantas selecionadas aleatoriamente, após o corte dos cachos de banana. O material foi armazenado a 10 °C antes do processo de separação e análise.

Todos os reagentes foram de grau analítico: NaOH 97% (w/w), H₂O₂ a 30% (w/w), CH₃COOH 99,7% (w/w) e H₂SO₄ a 98% (w/w) foram fornecidos por Vetec Química Fina Ltda (Duque de Caxias, RJ, Brasil), e NaClO₂ 80% (w/w) foi fornecido pela Sigma-Aldrich (Saint Louis, MO, EUA). Os reagentes foram utilizados como recebidos, sem purificação adicional. O PVOH, tipo 44-80, foi cedido pela Clariant S.A. (Vila Almeida, SP, Brasil).

4.2 Obtenção das frações do pseudocaule da bananeira

O pseudocaule foi manualmente fracionado em quatro regiões morfológicas: as três regiões nas bainhas foliares (externa, central e interna) e o núcleo, representado na Figura 13. Cada fração fresca foi pesada para determinar a sua contribuição para o pseudocaule. Antes da caracterização, cada fração foi cortada em partes de cerca de 10 cm de comprimento e 3 cm de largura e seca em estufa com circulação de ar a 60 °C durante dois dias. Elas foram, em seguida, moídas num moinho de facas Willey (FORTINOX, modelo STAR FT680).

Figura 13. Macrofotografia da seção transversal de um PCB cultivar Pacovan



Fonte: autoria própria.

4.3 Obtenção da fibra branqueada do pseudocaule da bananeira

Após selecionada a fração mais rica em celulose, procedeu-se ao branqueamento, em um único processo, que inclui a dissolução das gorduras, graxas, ceras, minerais, parte das hemiceluloses e a quebra da lignina e de outros materiais cromóforos, deixando a fibra mais clara.

Foi adotado um método adaptado da literatura abordada na seção 2.3.2, com o objetivo de diminuir o número de processos/etapas utilizados, fundamentado na possibilidade de diluição parcial das hemiceluloses em meio alcalino concentrado, de forma a criar acessos na superfície da fibra que facilitassem o ataque subsequente do peróxido. A concentração do meio alcalino foi limitada a 10 % m/v para evitar a modificação da celulose I para II (Borysiak e Doczekalska, 2005).

Nesse sentido, a fibra foi inicialmente imersa em NaOH 10% m/v, numa proporção de 1:20 (fibra:solução), a 80 °C por 5 min sob agitação. Em seguida foi adicionado H₂O₂ P.A. (30% v/v) numa proporção de 1:4 (fibra:solução), mantendo a temperatura de 80 °C, sob agitação por 30 min. A etapa de branqueamento com peróxido foi repetida uma vez mais.

A fibra foi então separada do liquor por filtração em funil de Büchner, com papel de filtro de abertura de poro de 23 µm, e assistida por bomba de vácuo. O liquor da primeira filtração foi reservado para neutralização e descarte ou posterior análise das substâncias removidas no processo. A fibra foi lavada com água da rede de abastecimento até pH da mesma. Em seguida foi lavada uma vez com água destilada e seca até formação de uma massa maleável fibrosa com umidade em torno de 90%. A fibra obtida foi armazenada em recipiente de vidro em temperatura de 4°C.

4.4 Obtenção de nanocelulose do pseudocaule da bananeira

A metodologia foi baseada em Orts *et al.* (2005) e otimizada para a fibra branqueada do PCB (VASCONCELOS, 2012). A fibra obtida do processo de branqueamento/mercerização foi adicionada a uma solução de H₂SO₄ 64% m/m, numa proporção de 1:12,5 (fibra:solução), a 45°C, sob agitação por 70 min. Terminada a hidrólise, água deionizada gelada foi adicionada, numa proporção de 1:5 (solução:água) para reduzir a ação do ácido. A suspensão foi centrifugada (13.000 rpm, 15 min, 4 °C) para remoção do ácido residual e dos produtos da hidrólise. O precipitado passou por tratamento ultrassônico (Disruptor de célula ultrassônico, Unique), por 3 min a 99 W, para desagregação dos

nanocristais de celulose e centrifugado novamente. Após o segundo ultrassom, seguido da terceira centrifugação, surgiu um sobrenadante turvo. A suspensão coletada foi concentrada em rotavapor (105 rpm, 57 °C, 40 mbar) até a formação de camada gelatinosa no frasco. O gel obtido foi dialisado em membrana de troca iônica de celulose em água destilada para neutralização, por um dia. O gel neutralizado formou uma suspensão coloidal estável e foi guardado a 4 °C.

4.5 Obtenção dos filmes de nanocompósito

A solução matriz de poli(álcool vinílico) foi obtida da dissolução dos grânulos em água destilada para 10 % m/m, a 80 °C sob forte agitação por uma hora. A solução foi deixada em repouso por um dia. Para exatidão nos cálculos da proporção matriz/nanocelulose, o conteúdo de sólidos foi medido em balança de infravermelho. O mesmo foi realizado para a suspensão de nanocristais.

Cada solução possui 6% de PVOH em massa (6g PVOH/100g solução). As proporções de nanocelulose foram calculadas em base seca de matriz. Água destilada foi adicionada para completar a proporção. Quatro concentrações de nanocelulose foram testadas: o PVOH puro (PVOH0), o PVOH com 1% (PVOH1), 3% (PVOH3) e 5% (PVOH5) de nanocelulose. As soluções foram utilizadas para obtenção dos filmes por *casting* (Figura 14). Em placa de vidro, de dimensões 30 cm x 30 cm, com lâmina de MYLAR (filme de poliéster comercial), a solução foi espalhada com ajuda de barra ajustada para altura inicial da solução de 1 mm. Os filmes secaram em bancadas no laboratório a temperatura de 25 °C, 74% U.R. por 24 h. Após a secagem, os filmes foram devidamente cortados e acondicionados em dessecador, com umidade relativa de 55 ± 5% e temperatura de 25 ± 2°C, para ensaios de tração, permeabilidade ao vapor de água, cor e opacidade.

Figura 14 — Obtenção dos filmes por *casting*: (a) distribuição da solução em placa de vidro com lâmina de MYLAR, (b) ajuste de altura da barra, (c) espalhamento da solução.



Fonte: autoria própria.

4.6 Caracterização dos materiais

4.6.1 Caracterização química

Os teores de umidade, cinzas e extractivos foram determinados seguindo os métodos TAPPI (TAPPI T 550 om-03 (2008), TAPPI T 413 om-93 (1993) e TAPPI T 204 centímetros-97 (1997), respectivamente). Os teores de hemicelulose e α -celulose foram determinados de acordo com a descrição dada por Yokoyama *et al.* (2002). A fim de se obter a lignina Klason, o método TAPPI T 222 om-22 (2002c) foi adotado com modificações. As caracterizações foram realizadas no Laboratório de Tecnologia da Biomassa da Embrapa CNPAT.

4.6.2 Fluorescência de raios-x (FRX)

As cinzas a 600 °C, remanescentes do aquecimento das fibras em um forno Q318M24 Quimis, foram analisadas por fluorescência de raios X, para identificar a presença de material inorgânico. A análise foi realizada em espectrômetro Rigaku, modelo ZSX Mini II, com tubo de Pd, operando a 40 kV e 1,2 mA. As caracterizações foram realizadas no Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará.

4.6.3 Difração de raios-x (DRX)

A análise por difração de raios X em pó de diferentes frações secas foi efetuada num difratômetro PANalytical, modelo Xpert Pro MPD com um tubo de Co, operando a 40 kV e 40 mA. O índice de cristalinidade, $I_{cr}\%$, foi calculado usando a Equação 1 (Segal *et al*, 1959.):

$$I_{cr}\% = (1 - I_{am}/I_{002}) \times 100 \quad (1)$$

onde I_{am} é a intensidade no mínimo da difração relacionado com a substância amorfa ($21^\circ < 2\theta < 22^\circ$) e I_{002} é a intensidade correspondente ao máximo do pico cristalino 002 ($25^\circ < 2\theta < 26^\circ$). As caracterizações foram realizadas no Laboratório de Raios X do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará.

4.6.4 Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR foram obtidos num espectrofotômetro Shimadzu FTIR-8300 no intervalo de 4000-400 cm⁻¹, com o material que tinha sido seco num forno a 90°C durante 2 horas e armazenados sob vácuo. As amostras secas foram misturadas com KBr, numa proporção de 3% (w/w) e prensadas (3 toneladas). As caracterizações foram realizadas no Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará.

4.6.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia das fibras foi examinada usando um microscópio eletrônico de varredura, modelo Zeiss DSM-940A, a 30 keV em um modo de imagem secundária de elétrons (SEI). Os materiais foram montados em *stubs* e revestidos com ouro em metalizador Emitec 550 K. As caracterizações foram realizadas no Laboratório de Tecnologia da Biomassa da Embrapa CNPAT.

4.6.6 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A morfologia das nanoestruturas de celulose foi avaliada por MET. As suspensões foram sonicadas 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 Zeiss EM109B, da Fundação Oswaldo Cruz, Centro de Pesquisa Aggeu Magalhães.

4.6.7 Distribuição de tamanho em espalhamento de luz dinâmico e análise da carga superficial (potencial zeta)

Uma alíquota da nanocelulose obtida foi diluída (1:50) em água destilada e depois filtrada com filtro com abertura de poro de 0,45 µm (membrana HA em ésteres de celulose (nitrato 75-80% e acetato), Merck Millipore) em holder e bomba de vácuo. Os tamanhos de partícula, por espalhamento de luz dinâmica (DLS), e o potencial zeta foram conduzidos

usando um instrumento Zetasizer NanoZS (Malvern). As leituras foram realizadas em um cubeta contendo 4 mL da amostra diluída. Para o DLS, os parâmetros foram: água destilada como dispersante, material com índice de refração de 1,45, índice de refração de dispersão de 1,33, viscosidade de 0,8872 mPa.s, temperatura de 25°C, ângulo de 173° com laser de He - Ne (4 mW) operado a 633 nm e modelo de cálculo geral para partículas irregulares. Nove medidas de 10 s foram realizadas e a média foi obtida. Para o potencial zeta, 5 medidas foram realizadas e a média foi obtida. As caracterizações foram realizadas no Laboratório de Tecnologia da Biomassa da Embrapa CNPAT.

4.6.8 Análise termogravimétrica (TGA, DTG)

A análise termogravimétrica (TGA) das amostras foi conduzida num intervalo de temperatura de 25 – 900 °C, sob atmosfera de ar sintético, com uma taxa de fluxo de 60 mL.min⁻¹ utilizando cadinhos de platina. Massas de aproximadamente 8,0 mg foram aquecidas a uma taxa constante de 10 °C.min⁻¹. Um analisador térmico Q50 Universal V20.10 (TA Instruments) foi utilizado para este estudo. As caracterizações foram realizadas no Laboratório de Termoanálises do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará.

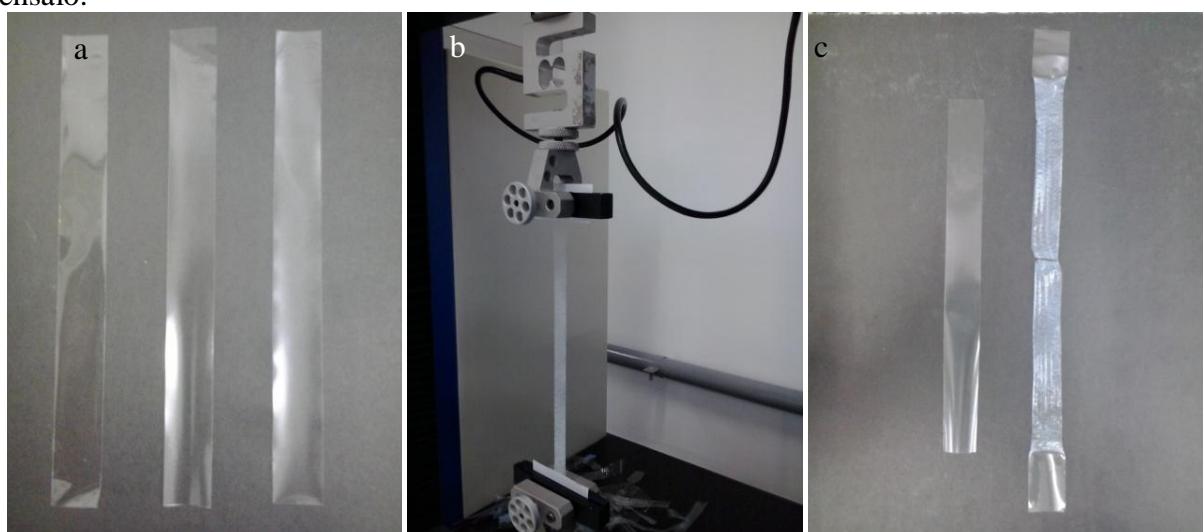
4.6.9 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

As medições de DSC foram realizadas num calorímetro diferencial de varredura Q20 Universal V4.7a (TA Instruments). As amostras de frações, de cerca de 5,0 mg de massa, foram aquecidas a uma temperatura de 0 — 400 °C, a uma taxa de aquecimento constante de 10 °C.min⁻¹. As amostras de filmes nanocompósitos, de cerca de 2,3 mg de massa, foram aquecidos a uma temperatura de -30°C a 230°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹, duas vezes, com resfriamento de -10°C.min⁻¹ entre as duas corridas. Os experimentos foram realizados sob atmosfera de nitrogênio a uma taxa de fluxo de 50 mL.min⁻¹. Cadinhos de platina foram utilizados. Para as frações de fibras, fibra branqueada e nanocelulose, cadinhos não hermeticamente fechados foram utilizados. Para as amostras de filmes, cadinhos hermeticamente fechados foram utilizados. As caracterizações foram realizadas no Laboratório de Tecnologia da Biomassa da Embrapa CNPAT.

4.6.10 Ensaios mecânicos

Os corpos de prova, na forma de tiras, foram cortados nas dimensões 1,5 cm de largura por 15 cm de comprimento (Figura 15a) e foram acondicionados em um dessecador com $Mg(NO_3)_2$, a 23 °C e 50% U.R., por, no mínimo, 40 h. Os ensaios foram realizados em uma máquina de ensaios de tração universal da marca EMIC (DL10000), com célula de carga de 100 kN (Figura 15b, Figura 15c). A distância entre as garras foi de 100 mm e a velocidade de separação foi de 50 $mm \cdot min^{-1}$. Todos os parâmetros utilizados foram seguidos de acordo com a norma ASTM D882. As caracterizações foram realizadas no Laboratório de Tecnologia da Biomassa da Embrapa CNPAT.

Figura 15 — (a) Corpos de prova, (b) ensaio de tração, (c) corpos de prova antes e depois do ensaio.



Fonte: autoria própria

4.6.11 Permeabilidade ao vapor de água (WVP)

Após o corte e a remoção dos filmes da lâmina de MYLAR, os filmes foram acondicionados por 24 h a 25 °C em dessecador contendo uma solução saturada de $Mg(NO_3)_2$ (53% UR). A determinação da WVP, com oito réplicas, a 24 °C e 55% UR, utilizando sílica gel como dessecante, e pelo menos 7 medidas no período de 24 horas, foi adaptada do método E96-80 (ASTM, 1989) por McHugh, Avena-Bustillos e Krochta (1993) (Figura 16). As caracterizações foram realizadas no Laboratório de Embalagens da Embrapa CNPAT.

Figura 16 — Sistema para ensaio de permeabilidade ao vapor de água: (à esquerda) corpo de prova e (à direita) dessecador com ambiente controlado pela sílica gel.



Fonte: autoria própria.

4.6.12 Cor e opacidade

A cor e a opacidade foram medidas em todos os filmes. A cor foi determinada utilizando o Hunter Lab System, por um Chroma Meter CR-300 (Konica Minolta Sensing Inc., Osaka, Japão). Os valores foram obtidos como luminosidade (L^* , variando de 0 a 100, correspondendo do preto ao branco, respectivamente), croma (C^* , representando a intensidade de cor ou saturação), e ângulo de tonalidade (H^* , representando o vermelho-púrpura em 0° , amarelo em 90° , azul esverdeado em 180° , e azul em 270° (Azeredo *et al*, 2012b). As medidas foram realizadas em três pontos ao longo dos filmes para cada condição, em quadruplicata.

A opacidade foi determinada a partir da luz absorvida em um espectrofotômetro. As amostras foram cortadas no formato de tiras no tamanho 1 cm x 4 cm e inseridas em cubetas de caminho óptico de 10 mm. O aparelho foi programado para realizar as leituras na região do visível (800 a 400 nm). A leitura foi realizada com triplicata de amostra. A absorbância foi calculada por integração da área do gráfico obtido (Absorbância x nm). A quantidade de luz absorvida foi dividida pela espessura média (triplicata) das amostras.

As caracterizações foram realizadas no Laboratório de Embalagens da Embrapa CNPAT.

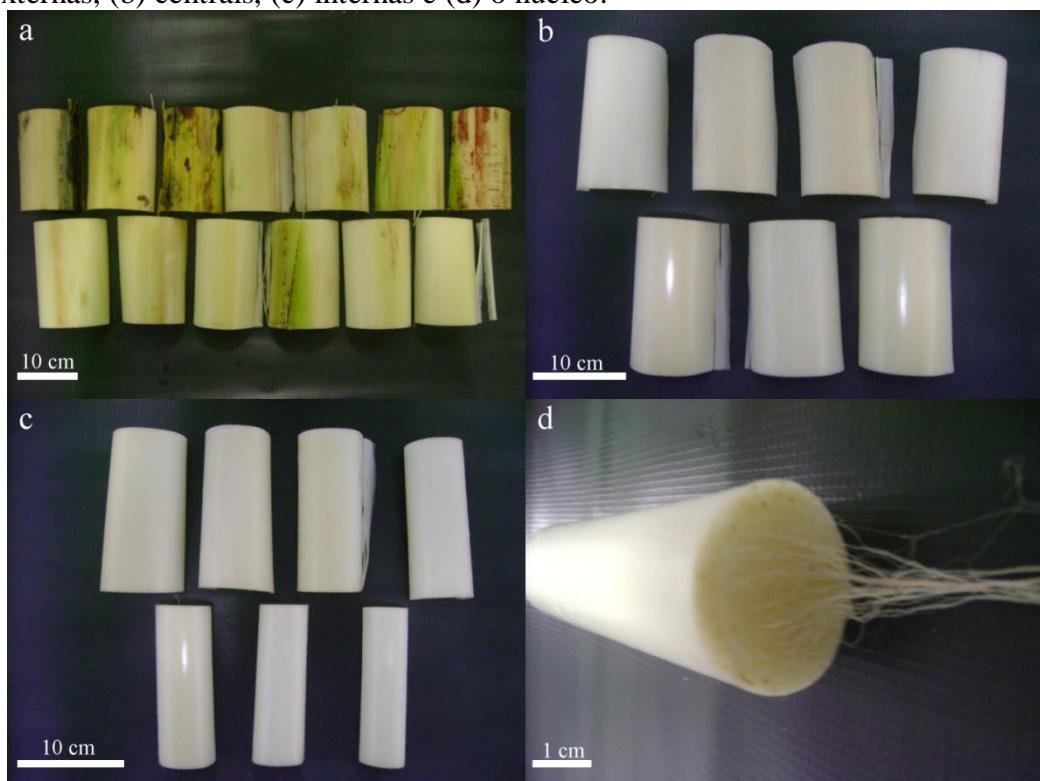
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização da fibra bruta

5.1.1 Caracterização morfológica das frações de pseudocaule da bananeira

O aspecto visual de cada fração região morfológica do pseudocalo da bananeira (externa, central, interna e núcleo) pode ser visto na Figura 17. As regiões apresentam cores diferentes: a fração exterior é composta de bainhas verdes, a fração intermédia tem uma cor marrom amarelo-pálida, um pouco mais escura do que a fração interna, e o núcleo é branco, sem bainhas e contém um feixe de fibras lisas finas, com a aparência de uma fibra têxtil.

Figura 17.— Macrofotografias de diferentes frações do PCB (cultivar Pacovan): (a) frações mais externas, (b) centrais, (c) internas e (d) o núcleo.



Fonte: autoria própria.

5.1.2 Composição química integral do pseudocaule da bananeira

Uma comparação das composições integrais do PCB a partir de diferentes espécies e/ou origens pode ser vista na Tabela 5. Uma diferença considerável pode ser observada entre o pseudocaule da Pacovan e de outras espécies ou variedades, particularmente em termos de α -celulose e de extrativos. O teor de α -celulose é muito menor e o de extrativos é muito mais

elevado, no caso de Pacovan, isto é, no total os valores médios de todas as outras espécies/variedades é de 47% para a α -celulose e de 7% para os extrativos. Para as outras variedades/espécies, mesmo o mais baixo teor de α -celulose (31,3%) e o maior teor de extrativos (10,6%) são muito distantes dos valores obtidos para o pseudocaule da Pacovan (16,6% para a α -celulose e 35,4% para os extrativos).

Esta diferença pode ser explicada pelo tratamento aplicado ao pseudocaule antes da análise, onde diversas variações têm sido relatadas. A lavagem com água (ROMERO-ANAYA *et al.*, 2011; JAYAPRABHA *et al.*, 2011; CORDEIRO *et al.*, 2004), lavagem com solução de hipoclorito de sódio (GUIMARÃES *et al.*, 2009.), extração com etanol/tolueno (LI *et al.*, 2010; ABDUL KHALIL *et al.*, 2006; CORDEIRO *et al.*, 2004), e peneiramento com seleção de partículas na faixa de 125-400 μm (JAYAPRABHA *et al.*, 2011; LI *et al.*, 2010 ; BILBA *et al.*, 2007; ABDUL KHALIL *et al.*, 2006; CORDEIRO *et al.*, 2004) são alguns exemplos. A lavagem arrasta sais inorgânicos solúveis e outros constituintes, tais como proteínas, amido e pectina, enquanto a extração com etanol/tolueno remove constituintes mais apolares, tais como gorduras e ceras. Ambos os tratamentos reduzem consideravelmente o conteúdo de extrativos. No estudo aqui relatado o pseudocaule não foi lavado ou submetido à extração, uma vez que se decidiu analisar a amostra com todos os seus componentes, em contraste com outros autores. O pseudocaule só foi seco a 60 °C, um tratamento aplicado a todos os pseudocaules depois da lavagem ou extração.

O teor de α -celulose do pseudocaule da Pacovan foi o mais baixo. Mesmo subtraindo os extrativos, e corrigindo a percentagem, o novo valor para α -celulose foi de 25,7%. No entanto, há outra diferença relacionada ao pré-tratamento adotado pelos autores citados na Tabela 1, que pode influenciar os resultados. Alguns dos pseudocaules foram moídos e peneirados, e apenas uma fração específica foi analisada. Neste procedimento pode ocorrer fracionamento, tendo em conta que as características das fibras (comprimento, espessura, propriedades mecânicas) variaram de acordo com a camada de PCB (JAYAPRABHA *et al.*, 2011).

Tabela 5 — Comparação das composições do PCB

Espécies/variedades	Local da colheita	Percentagem (% m/m) ^a					Ref.
		α -Cel.	Hemicel.	Lignina	Cinzas	Extrativos	
<i>M. acuminata</i>	Guardalupe	31.3	15.0	15.1	8.65	4.5	Bilba <i>et al.</i> (2007)
<i>M. acuminata</i>	Colombia	52.3	9.9	11.2	N.I.	N.I.	Romero-Anaya <i>et al.</i> , (2011)
<i>M. acuminata</i> Colla	Portugal	34.5	25.6	12.0	13.9	8.9	Cordeiro <i>et al.</i> (2004)
<i>M. acuminata</i> , var Cavendish Nanicão	Brasil	60-65	6-8	5-10	1-2	N.I.	Nolasco <i>et al.</i> (1998)
<i>M. sapientum</i>	Brasil	50.2	0.8	17.4	4.1	N.I.	Guimarães <i>et al.</i> (2009)
M.spp, var Nendran	India	46.3	12.5	15.8	10.7	N.I.	Jayapratha <i>et al.</i> (2011)
Musaceae	Malasia	63.9	1.3	18.6	1.5	10.6	Abdul Khalil <i>et al.</i> (2006)
Musaceae	China	39.1*	42.6*	8.88*	8.20	3.1*	Li <i>et al.</i> (2010)
M. spp, var Pacovan	Brasil	16.6	8.4	6.3	13.3	35.4	Trabalho presente

^a baseado em matéria bruta seca,*corrigido para o conteúdo de cinzas, N.I. – não informado

5.1.3 Composição química das frações do pseudocaule da bananeira

Quatro frações (exterior, central, interior e núcleo) foram analisadas. A contribuição de cada fração para a massa do pseudocaule foi diferente. Houve um decréscimo no conteúdo mássico, da fração mais externa (41,3%) para o núcleo (10,9%). As frações central e interior representam 27,2% e 20,6%, respectivamente, do PCB como um todo. Os teores de umidade das frações do pseudocaule da banana foram: $7,7 \pm 0,4$ (exterior), de $8,5 \pm 0,6$ (central), $12,3 \pm 0,8$ (interior), e de $11,6 \pm 0,6\%$ (núcleo). Valores na mesma faixa foram relatados por Sathasivam e Haris (2012).

A composição química das frações de PCB, cultivar Pacovan, está apresentada na Tabela 6. Algumas tendências podem ser facilmente notadas. A α -celulose, a hemicelulose e a lignina diminuem da fração exterior para o núcleo. A mesma tendência para α -celulose e lignina foi verificada para *M. acuminata*, *M. acuminata x balbisiana*, e *M. spp* var Nendran,

também citada na Tabela 6. A tendência observada no teor de hemicelulose foi observada apenas para *M.acuminata x balbisiana* (AZIZ *et al.*, 2011). O componente principal de todas as frações analisadas neste estudo foram os extrativos, que aumentaram em direção ao núcleo. Nas bainhas exteriores, eles representam cerca de metade de todos os outros componentes medidos. No núcleo os extrativos representam mais de duas vezes o conteúdo de outros constituintes. O teor de cinzas aumenta em direção ao centro, de acordo com resultados relatados na Tabela 6. A holocelulose é o componente principal das bainhas exteriores, de acordo com o fato de que eles fornecem resistência estrutural para a planta. A principal função das bainhas interna e do núcleo é o transporte nutricional, o que certamente contribui para seu maior teor de cinzas e de extrativos (OLIVEIRA *et al.*, 2007; JAYAPRABHA *et al.*, 2011).

Tabela 6 — Comparação das composições químicas de diferentes frações do PCB cultivar Pacovan com frações de outras espécies/variedades de PCB

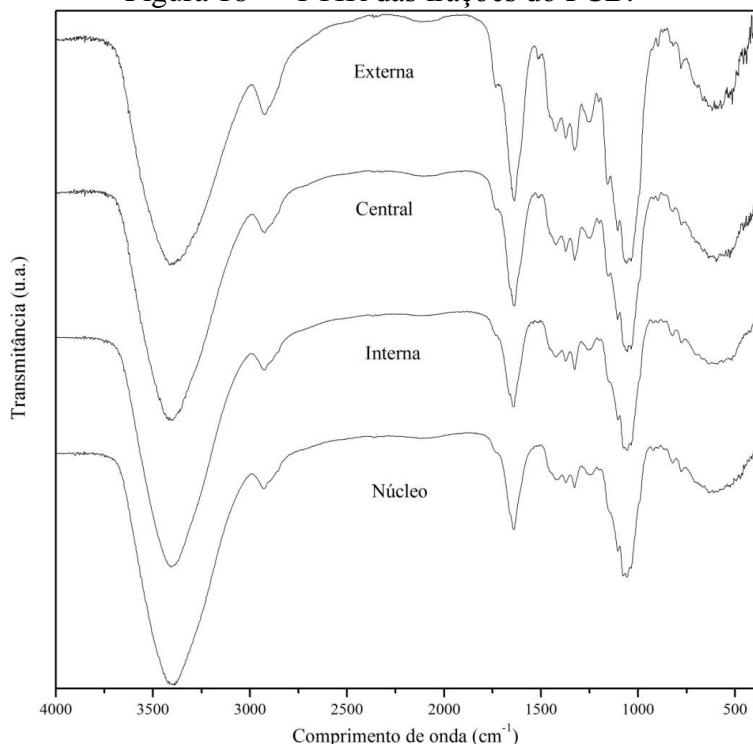
Espécies/variedades	Região do pseudocaule	Percentagem (% m/m) ^a					Ref.
		α-Cel.	Hemicel	Lignina	Cinzas	Extrativos	
<i>M. acuminata</i> Colla, var Cavendish	bainhas	37.1	5.5	13.3	19.0	12.6	Oliveira <i>et al.</i> (2007)*
	núcleo	14.4	11.4	10.7	26.1	17.6	
<i>M. acuminata x balbisiana</i> Colla cv.Awak	bainhas	42.1	18.6	5.13	3.03	N.I.	Aziz <i>et al.</i> (2011)
	núcleo	27.1	11.9	4.60	10.1	N.I.	
M.spp, var Nendran	frações mais externas ^a	51.8	8.0	21.6	9.6	N.I.	Jayaprabha <i>et al.</i> (2011)
	frações mais internas ^b	46.6	10.3	10.1	18.2	N.I.	
M. spp, var Pacovan	externa	22.9 ± 1.2	11.3 ± 2.3	8.4 ± 1.9	12.5 ± 1.0	24.6 ± 1.7	Trabalho presente
	central	18.3 ± 2.3	8.6 ± 1.4	6.5 ± 1.0	12.9 ± 0.9	33.9 ± 0.2	
	interna	7.9 ± 0.9	5.2 ± 0.7	2.8 ± 0.1	14.4 ± 0.4	48.6 ± 0.5	
	núcleo	4.6 ± 0.7	2.7 ± 0.4	4.8 ± 1.2	14.8 ± 0.2	55.3 ± 0.5	

^a duas bainhas mais externas, ^b duas bainhas mais internas

5.1.4 Análise do infravermelho por transformada de Fourier das frações do pseudocaule da bananeira

Os espectros para as frações obtidas a partir do PCB cultivar Pacovan são mostrados na Figura 18, e as designações na Tabela 7, com base em Rosa *et al.* (2010), Guimarães *et al.* (2009), Bilba *et al.* (2007), Gañán *et al.* (2004a), Sócrates (2004). Os principais constituintes orgânicos do pseudocaule (α -celulose, hemicelulose e lignina), contêm grupos OH. Para efeitos de comparação com a intensidade de outras bandas e espectros, a intensidade da banda a 3400 cm^{-1} (estiramento OH) foi considerada como um padrão. Com base nesta hipótese, é possível observar que a intensidade de todas as bandas diminui a partir da camada exterior para o núcleo. Isto significa que os extrativos são compostos principalmente de inorgânicos e sua contribuição para os espectros é mínima. Assim, a diminuição da intensidade da banda está de acordo com a diminuição do conteúdo total de material orgânico (α -celulose, hemicelulose e lignina), a partir de 42,6% (bainha externa) a 12,1% (núcleo) (Tabela 6). A banda em 1726 cm^{-1} , atribuída ao ácido carboxílico e as cetonas da hemicelulose, torna-se quase imperceptível, no caso das bainhas interna e núcleo, que contêm 5,2 e 2,7% de hemicelulose, respectivamente. O mesmo acontece com a banda muito fraca do anel aromático, em 1515 cm^{-1} , atribuída à lignina.

Figura 18 — FTIR das frações do PCB.



Fonte: autoria própria.

Tabela 7. Atribuições das ondas do espectro de FTIR do PCB cultivar Pacovan.

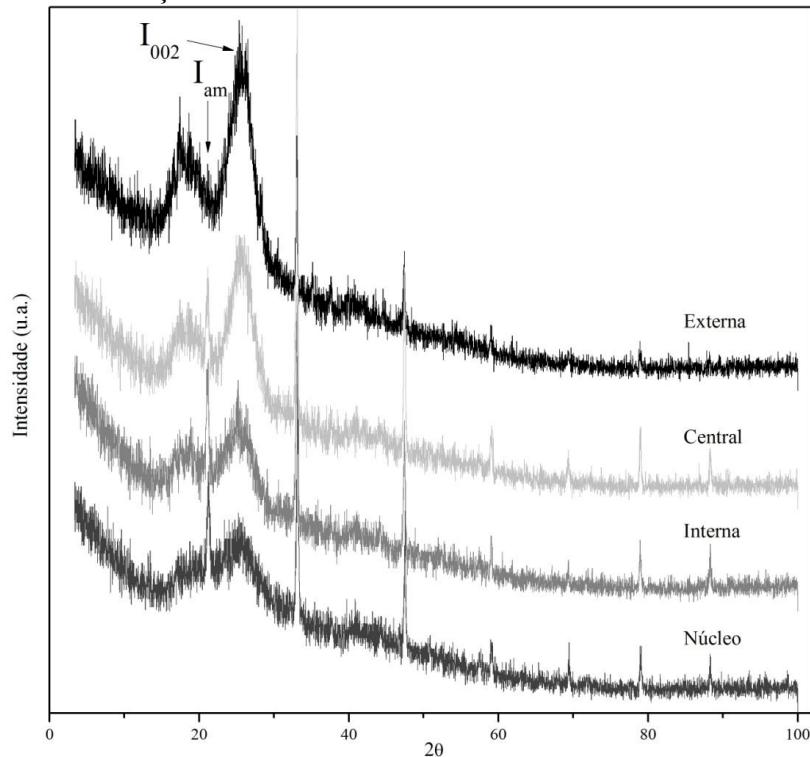
Comprimento de onda (cm ⁻¹)	Atribuição*	Origem
3400 (F)	O-H (estiramento)	Água, Celulose, Hemicelulose, Lignina
2920 (f)	C-H (estiramento)	Celulose, Hemicelulose, Lignina
1726 (p)	C=O (estiramento)	Ácido carboxílico alifático e cetonas de Hemicelulose
1635 (F)	O-H (dobramento)/ C=C (estiramento) e ArC=O (estiramento)	Água/Lignina
1515 (mf)	C=C (vibração no esqueleto do anel aromático)	Lignina
1424 (mF)	CH ₂ (deformação)	Celulose, Hemicelulose, Lignina
1373 (mF)	CH ₃ (deformação) /OH (deformação)	Ar-OCH ₃ na Lignina/ Celulose, Hemicelulose, Lignina
1324 (mF)	O-H (deformação no plano)	Celulose
1254 (f)	C-O (estiramento) /C=C (estiramento)	Celulose, Hemicelulose/Lignina
1156 (p)	C-O-C (estiramento assimétrico)	Celulose, Hemicelulose, Lignina
1106 (p)	ArC-H (deformação)	Lignina
1056 (F),	estiramento da ligação C-O em	Celulose, Hemicelulose, Lignina
1042 (F)	COH e C-O-C (estiramento simétrico)	
894 (mf)	C-H (deformação)/ Vibrações de compostos inorgânicos	Celulose, Hemicelulose/ Compostos inorgânicos
774 (mf)	ArC-H (deformação fora do plano)	Lignina

* Referências: Rosa *et al.* (2010); Guimarães *et al.* (2009); Bilba *et al* (2007); Gañán *et al.* (2004); Socrates (2004). Intensidade da banda: F = forte; mF = médio forte; f = fraco; mf = muito fraco; p = pontiagudo.

5.1.5 Análise da difração de raios-x das frações do pseudocaule da bananeira

A Figura 19 mostra os padrões de difração de raios-X para as frações do PCB, que são semelhantes aos relatados para outros materiais lignocelulósicos ou fibras brutas que exibem principalmente uma estrutura celulósica. As frações também mostram picos de difração estreitos, tais como os que estão em $2\theta = 32,9^\circ$, $47,5^\circ$ e $58,9^\circ$, que não estão associados com a estrutura de celulose. Guimarães *et al.* (2009) também observaram picos estreitos no espectro do PCB e atribuíram à substância inorgânica. A diminuição da intensidade relativa dos picos atribuídos à celulose, da camada exterior para o núcleo, foi observada. A cristalinidade das frações foi de 35,3% (bainha exterior), 32,7% (bainha central), 12,4% (bainha interna) e 8,8% (núcleo), de acordo com a percentagem de α -celulose em cada fração (Tabela 6). A cristalinidade de 39%, referida para as fibras do pseudocaule bananeira lavados com hipoclorito de sódio a 5% (GUIMARÃES *et al.*, 2009), não é muito diferente para o valor obtido para a bainha exterior (35,3%). Os valores de cristalinidade para as fibras de bananeira são inferiores aos valores de outras fibras relatados na literatura – bagaço de cana, 47%; sisal, 72,2%; curauá, 75,6%; coco, 43-44%; e *Luffa cylindrica*, 59,1% (SATYANARAYANA *et al.*, 2007).

Figura 19 — DRX das frações das fibras do PCB.



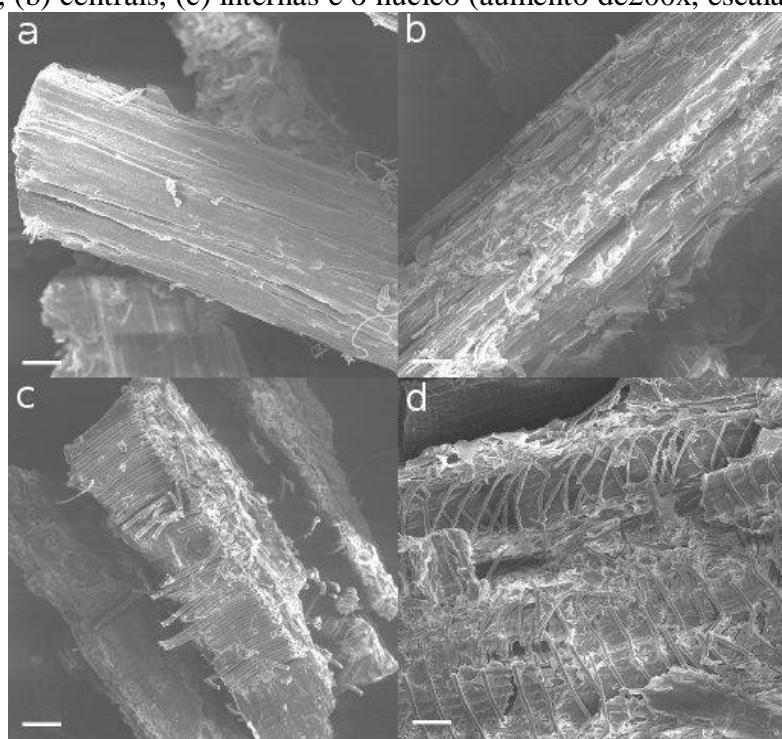
Fonte: autoria própria.

5.1.6 Análise das micrografias de varredura das frações do pseudocaule da bananeira

A morfologia dos feixes de fibras a partir das frações do PCB pode ser vista na Figura 20. As fibras elementares da bainha exterior apresentam uma configuração compacta e um alinhamento preferencial paralelo ao eixo do feixe. O mesmo é observado para as bainhas mais internas. A presença de material não-fibroso pode ser observado em algumas regiões das bainhas exteriores sobre a microografia. No caso das fibras das bainhas da parte central, este material não fibroso recobre o feixe. Gañán *et al.* (2004b) e Jayaprabha *et al.* (2011) relataram que os materiais não fibrosos incrustado nas fibras da bananeira são essencialmente constituído por hemiceluloses, ligninas e pectinas.

Na fração interior, perto do feixe de fibras cobertas de materiais não-celulósicos, nota-se estruturas semelhantes a tubos. Duas orientações preferenciais de fibras foram relatadas para o PCB por Li *et al.* (2010) e Gañán *et al.* (2004b): paralelo e perpendicular ao eixo do feixe. Os autores descreveram as fibras perpendiculares como fibras estreitas. No núcleo, as fibras elementares não podem ser observadas (Figura 20), mas apenas fibras estreitas, na forma de tubos, no lugar dos feixes de fibras. Esta estrutura contribui para o transporte de água e nutrientes no núcleo.

Figura 20 — Micrografia eletrônica de varredura das frações do PCB cultivar Pacovan: (a) frações externas, (b) centrais, (c) internas e o núcleo (aumento de 200x, escala 1:50 µm).



Fonte: autoria própria.

5.1.7 Análise termogravimétrica (TGA/DTG) das frações do pseudocaule da bananeira

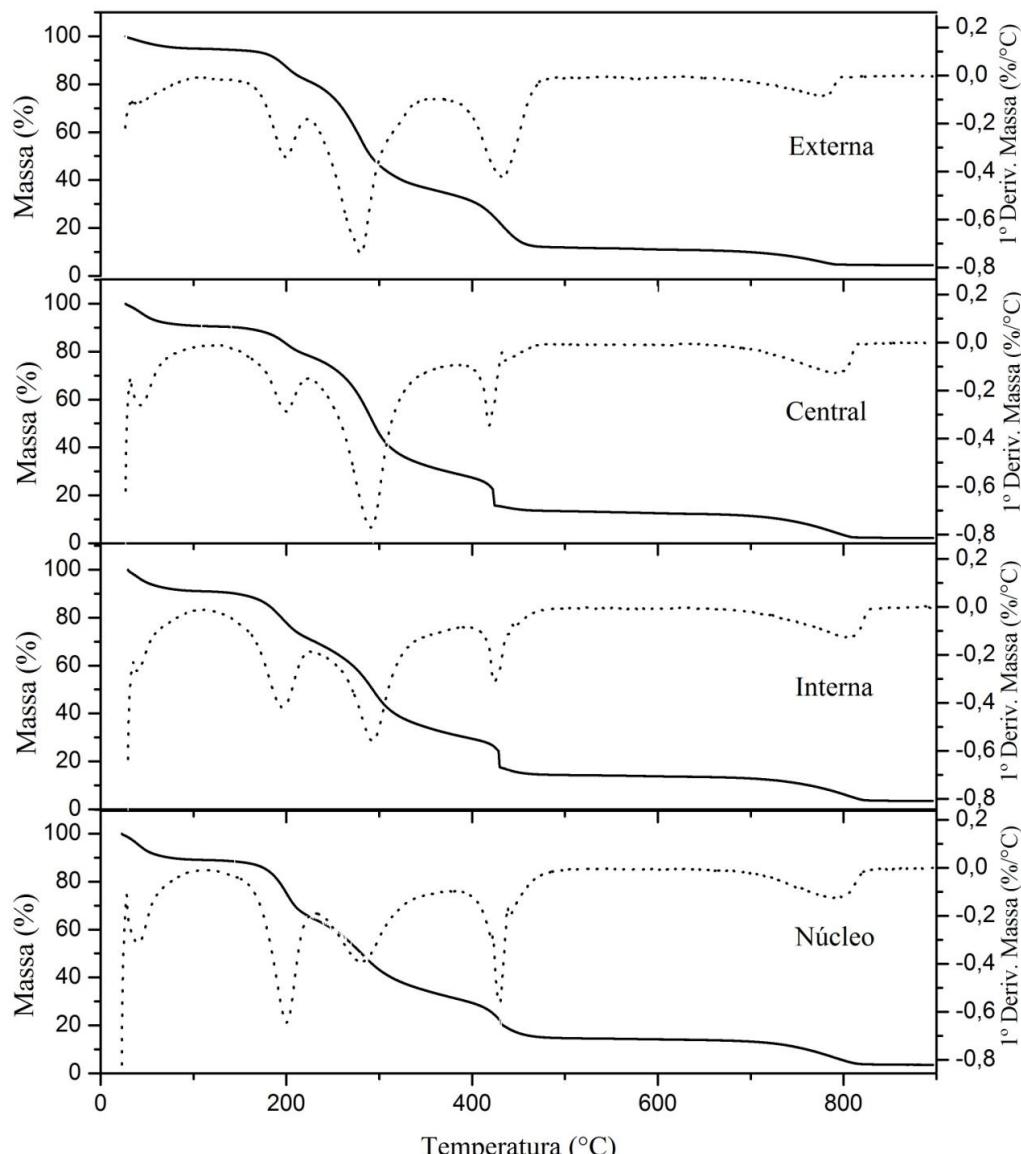
A Figura 21 e a Tabela 8 mostram a curva termogravimétrica para as frações do pseudocaule e os parâmetros obtidos a partir deles em um fluxo de ar sintético. Cinco eventos podem ser claramente identificados pela curva de DTG (1° derivada). A primeira perda de peso em temperaturas de até 120°C é devido à evaporação da umidade (água adsorvida na fibra). As hemiceluloses, que têm uma estrutura amorfa, são as primeiras substâncias a serem decompostas termicamente. A celulose decompõe-se depois das hemiceluloses, devido à sua estrutura cristalina, sem ramificações, e peso molecular elevado. As ligninas não são polissacarídeos e são altamente reticuladas, características que promovem maior estabilidade em comparação com os polissacarídeos de fibras (Sathasivam e Haris, 2012). Os três eventos no T_{\max} (temperatura da taxa de decomposição máxima, ou picos nas curvas de DTG) $199\text{-}200$, $280\text{-}293$, e $427\text{-}433^{\circ}\text{C}$ correspondem à decomposição térmica da hemicelulose, da α -celulose e da lignina, respectivamente.

Guimarães *et al.* (2009) analisaram o PCB e obtiveram um pico em torno de 190°C , juntamente com dois picos principais (321 e 445°C) nas curvas de DTG obtidas em ar sintético. O pico em torno de 190°C foi explicado pelo baixo teor de hemiceluloses (0,8%). Estes resultados estão de acordo com os obtidos no presente estudo. A principal diferença é a presença de um quinto evento, não verificada por Guimarães *et al.* (2009). As fibras estudadas por estes autores foram lavadas com solução diluída de hipoclorito de sódio, o qual promove a extração de sais e de outras substâncias solúveis. O baixo teor de cinzas (4,1%), em comparação com os 13,3% determinados para o PCB Pacovan, é uma explicação plausível. O pico a $777\text{-}804^{\circ}\text{C}$ é devido aos materiais inorgânicos. Os materiais orgânicos são decompostos até 600°C . Em contraste, ocorre a decomposição ou fusão de alguns sais inorgânicos depois de 600°C , por exemplo, a fusão do NaCl e do KCl a 771 e 803°C , respectivamente. Carbonatos e outros extrativos oxigenados podem decompõer-se com a perda de peso, a temperaturas mais baixas.

Uma comparação entre a composição química de cada fração e a perda de peso correspondente (Tabela 8) revela algumas inconsistências. O teor de hemicelulose diminui das bainhas exteriores ao núcleo, mas a perda de massa por volta de 200°C aumentou no mesmo sentido. A mesma tendência foi verificada para o teor de α -celulose, com uma perda de massa por volta de 290°C , mas o Δm (perda de massa) é maior do que a percentagem de α -celulose. Pectina e amido, os outros componentes do PCB (OLIVEIRA *et al.*, 2007; JAYAPRABHA *et al.*, 2011) decompõem-se em 270 e 305°C , respectivamente, portanto, eles podem contribuir

para a Δm em torno de 290 °C. O aumento do teor de extrativos é seguido por um aumento da perda de massa por volta de 790 °C, passando da bainha exterior para o núcleo. No entanto, há uma diferença considerável entre Δm e a percentagem de extrativos. Por exemplo, o núcleo contém 55,3% de extrativos, mas a perda de massa foi de apenas 10,4%. Isto significa que os extrativos não são compostos apenas de materiais inorgânicos. Uma quantidade substancial de compostos orgânicos também é extraída e estes compostos certamente contribuem para a perda de massa no intervalo de 110 a 500 °C. Pentosanas, monossacarídeos, proteínas, ceras, óleos e compostos fenólicos foram identificados no PCB (AZIZ *et al.*, 2011; GUIMARÃES *et al.*, 2009; OLIVEIRA *et al.*, 2007).

Figura 21 — Curvas de TGA (linha contínua, escala à esquerda) e de DTG (linha pontilhada, escala à direita) das frações de PCB cultivar Pacovan em fluxo de ar sintético.



Fonte: autoria própria.

Tabela 8 — Parâmetros obtidos das curvas de TGA/DTG das frações de PCB cultivar Pacovan.

Eventos	T _{max} (°C)				Perda de massa (%)			
	externa	central	interna	núcleo	externa	central	interna	núcleo
1	—	—	—	—	5,1	9,5	8,9	11,0
2	199	199	195	200	13,4	12,5	20,3	24,5
3	280	292	293	280	45,5	49,2	40,3	32,7
4	433	427	431	429	25,0	16,3	16,7	17,8
5	777	792	804	786	6,4	10,3	10,2	10,4
Resíduos a 600°C					11,0	12,5	14,2	14,0

Fonte: autoria própria.

5.1.8 Análise por calorimetria diferencial de varredura (DSC) das frações do pseudocaule da bananeira

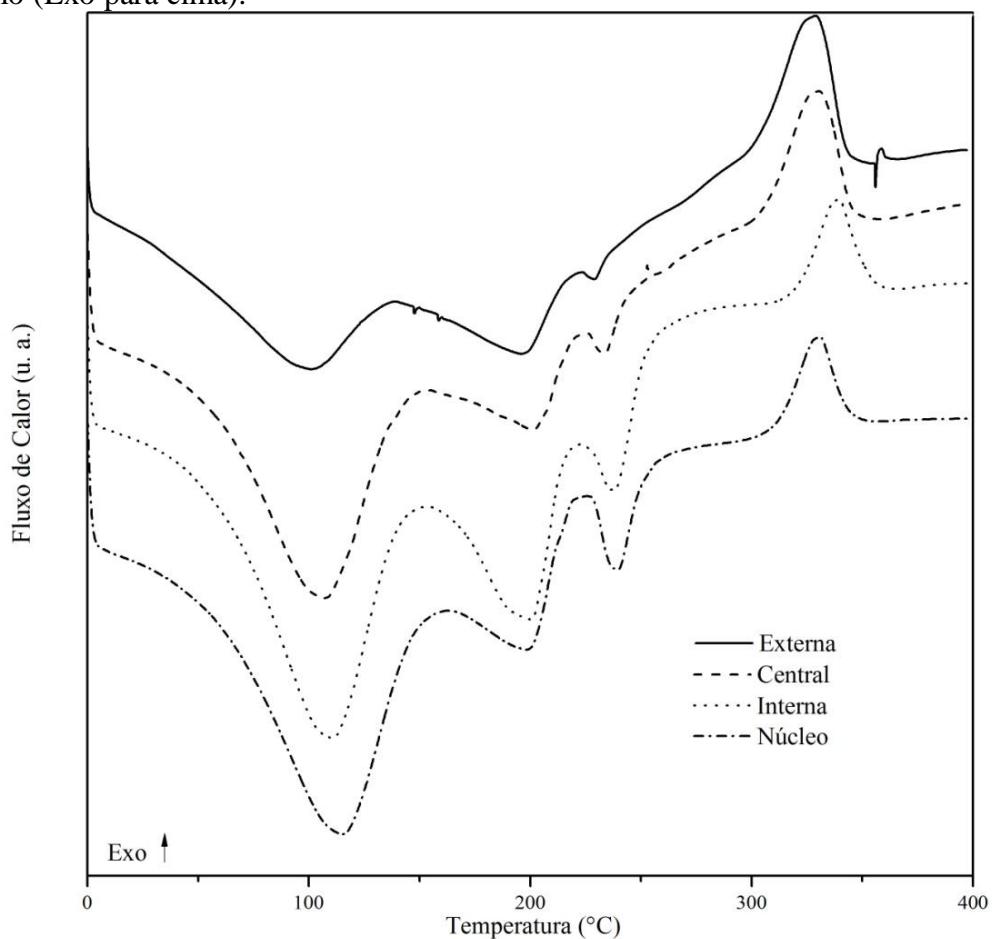
A Figura 22 mostra uma comparação dos termogramas de DSC para as frações do PCB. Fortes picos endotérmicos por volta de 100 °C, devido à evaporação da água podem ser visualizados em todas as frações. As temperaturas mínimas aumentaram de 102 ° C (bainhas exteriores) a 115 ° C (núcleo), indicando uma melhoria na propriedade de retenção de umidade. Isso está provavelmente relacionado com a maior hidrofilicidade na parte central do pseudocaule devido a uma maior quantidade de extractivos inorgânicos (sais). A energia absorvida para a desidratação das bainhas exteriores é muito mais baixa do que a das outras frações, que está relacionada com uma menor umidade.

Os dois picos endotérmicos entre 190 e 240 °C são atribuídos à desidratação parcial dos grupos-OH primários e à decomposição dos menores constituintes na fração, como sugerido por Khan *et al.* (2006) para a fibra de juta. Outro cenário possível é proposto por Gangopadhyay e Ghosh (1999), que atribuíram esses picos à lenta decomposição pirolítica da fibra de sisal. A tendência para uma reação exotérmica é observada para as frações médias, internas e para o núcleo em torno de 260 °C. Um fraco pico exotérmico por volta de 275-280 °C foi atribuído à decomposição das hemiceluloses (GANGOPADHYAY; GHOSH, 1999). Um pico exotérmico bem nítido está presente em todos os termogramas de DSC por volta de 327 e 337 °C. Estes picos são atribuídos à decomposição da α-celulose. Guimarães *et al.*

(2009) referiram uma reação endotérmica relacionada com a decomposição da α -celulose na fibra da bananeira, mas as suas experiências de DSC foram realizadas em ar sintético e não em um gás inerte, tal como o nitrogênio.

A decomposição da α -celulose em nitrogênio foi observada a 360 °C para as fibras de sisal (GANGOPADHYAY; GHOSH, 1999). A temperatura mais baixa observada para o PCB é devido à sua menor cristalinidade: sisal 72,2%, (SATYANARAYANA *et al.*, 2007.) e bananeira <35,3%. A maior a quantidade de cadeias com mais fraca interação intermolecular (região amorfã) nas frações do pseudocaule de bananeira promove uma redução na temperatura de decomposição (GUIMARÃES *et al.*, 2009). A lignina decompõe a uma temperatura de pico de 420 °C (GANGOPADHYAY; GHOSH, 1999), portanto não pode ser observado na curva de DSC, que terminou a 400 °C (Fig. 21).

Figura 22. Termogramas de DSC para as frações do PCB cultivar Pacovan em fluxo de nitrogênio (Exo para cima).



Fonte: autoria própria.

5.1.9 Análise por fluorescência de raios-X das frações do pseudocaule da bananeira

Os elementos químicos principais que compõem as cinzas das frações do PCB cultivar Pacovan são mostrados na Tabela 9. O potássio é o principal elemento, seguido pelo cloro. Oliveira *et al.* (2007) obtiveram resultado semelhante para *M. acuminata Colla*, variedade Cavendish, mas com cerca de 21-23% de K, isto é, muito mais baixo do que os valores aqui relatados. Os autores relataram também a presença de cálcio, silício, fósforo e magnésio. A soma de % K e de Cl% representa 83,5, 92,7, 91,0 e 94,0% para as frações exterior, média, interior e do núcleo, respectivamente. Sais de cálcio foram detectados apenas nas bainhas exteriores e o magnésio não estava presente no núcleo. Levando-se em conta que 39,1 g de potássio e 35,5 g de cloro são necessários para se obter 74,6 g de sal de KCl, o conteúdo de KCl nas cinzas pode ser calculado como 43, 54, 67 e 67% das bainhas exteriores ao núcleo .

O cloreto de potássio é um material importante para a preparação de fertilizantes. Canadá, Rússia e Bielorrússia são os principais produtores mundiais de potássio, enquanto a China, o Brasil, a Índia e os EUA são os principais utilizadores (IPNI, 2010). O Brasil, por exemplo, importou cerca de 92% do potássio que consumiu em 2008 (ALVES, 2008). Um dos componentes das cinzas do PCB pode ser utilizado como uma fonte de potássio, considerando o elevado nível de produção da planta, proporcionando um destino para os resíduos do pseudocaule.

Tabela 9. Elementos químicos principais detectados nas cinzas das frações do PCB cultivar Pacovan por fluorescência de Raios-X

Elementos	Percentagem (% m/m)			
	externa	central	interna	núcleo
K	62,9	66,8	58,5	62,3
Cl	20,6	25,9	32,5	31,7
Ca	10,3	—	—	—
P	3,1	1,8	2,6	1,2
Mg	1,6	2,8	5,1	—
Si	1,0	0,58	0,79	4,0
S	0,10	0,11	0,25	0,48

Fonte: autoria própria.

5.2 Caracterização da fibra branqueada e da nanocelulose

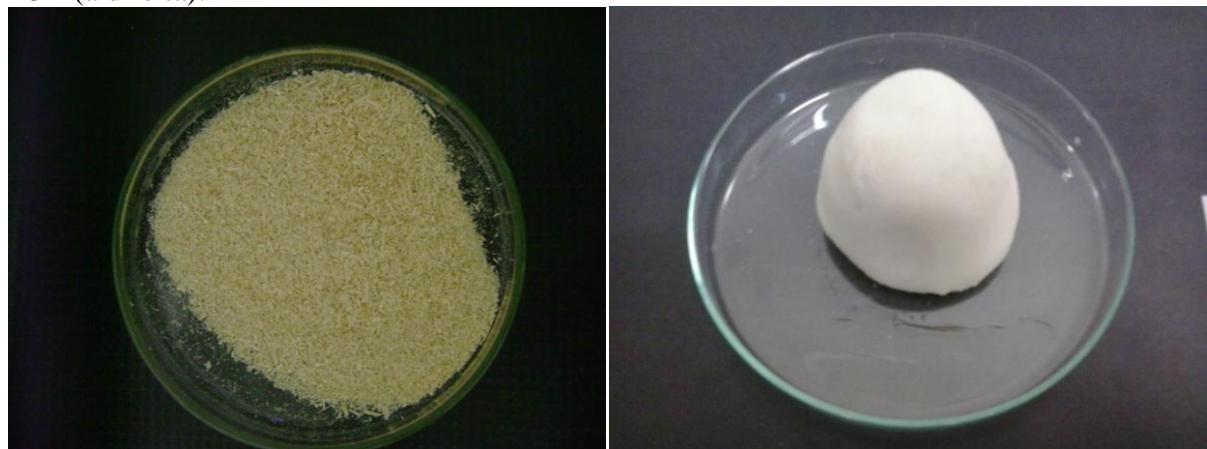
5.2.1 Obtenção da fibra branqueada

Com base na caracterização das fibras do PCB, pôde-se constatar que as frações mais externas possuem fibras com maior conteúdo celulósico e, portanto, foram utilizadas na obtenção de uma fibra branqueada, que foi empregada na obtenção de nanocelulose.

As fibras da fração externa do pseudocaule foram tratadas em um único processo que inclui a dissolução das gorduras, graxas, ceras, minerais, parte das hemiceluloses e a quebra da lignina e de outros materiais cromóforos, deixando a fibra mais clara (Figura 23).

Trata-se de um método que aplica branqueamentos sucessivos, separados por curtas Mercerizações. O processo foi adaptado da literatura estudada (seção 2.3.2), onde as hemiceluloses foram solubilizadas em meio alcalino concentrado, criando espaços na estrutura do material lignocelulósico, promovendo o ataque do peróxido. Com a estrutura externa fragilizada, o conteúdo mais interno da fibra é solubilizado, criando novamente espaços para aumentar a eficiência do peróxido.

Figura 23 — Fibras da fração externa antes do tratamento (à esquerda). Fibra branqueada de PCB (à direita).



Fonte: autoria própria.

5.2.2 Obtenção dos nanocristais de celulose de pseudocaule da bananeira

Durante as centrifugações surge um sobrenadante turvo. A literatura recomenda que este seja o ponto onde os nanocristais desagregam, e que não são necessárias mais etapas de centrifugação e ultrassom. Apesar disso, optou-se por continuar as centrifugações e ultrassonicação, para a coleta das menores partículas até a diminuição da turbidez da suspensão. Isso levou a mais duas etapas de ultrassom e três de centrifugação. O precipitado da centrifugação foi reservado e guardado a 4°C, mas, mesmo ressuspenso por ultrassom, ocorre precipitação. A literatura também recomenda que soluções que precipitam devem ser descartadas (CHEN *et al.*, 2012).

Durante a concentração em rotavapor, ocorre formação de uma camada gelatinosa transparente. A solução coloidal obtida apresentou cor marrom claro, tendendo a tornar-se semisólida, semelhante a um gel, com propriedades filmogênicas. Em placa de Petri, apresenta-se colorida próxima a uma superfície clara, mas perde um pouco da cor quando suspensa, em razão do desvio da luz, característica da nanocelulose, que impede a visualização das linhas no papel (Figura 24).

Figura 24 — Nanocelulose do PCB: a solução translúcida permite a visualização das linhas no papel (à esquerda); o desvio da luz, característico da nanocelulose, impede a visualização das linhas no papel (à direita).



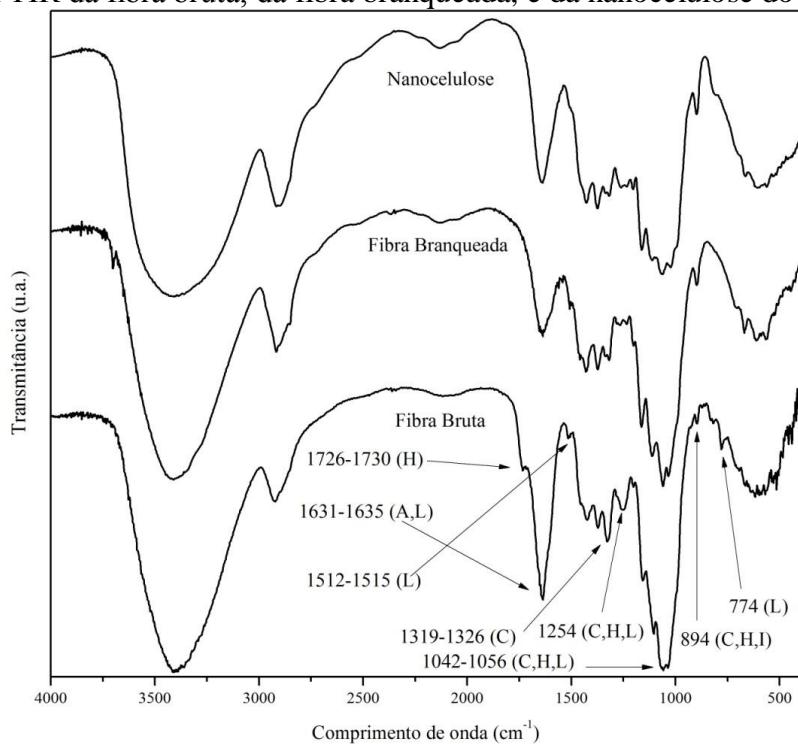
Fonte: autoria própria.

5.2.3 Análise de FTIR da fibra branqueada e da nanocelulose

Os espectros com a fibra bruta da fração externa, a fibra branqueada e a nanocelulose estão apresentados na Figura 25. Os valores da Tabela 7 da seção 5.1.4 foram utilizados. Com base nas considerações da mesma seção, observou-se o desaparecimento da banda em 1726

cm^{-1} na fibra branqueada, relacionada ao ácido carboxílico alifático e cetonas da hemicelulose. A banda 1631 – 1635 cm^{-1} , relacionada à água e à lignina, é evidente na fibra bruta, mas diminui na fibra branqueada, provavelmente pela eficiência dos tratamentos na remoção da lignina. A banda não desaparece na nanocelulose, pois corresponde também à quantidade de água na amostra. Na realidade, ocorre aumento da hidrofilicidade do material, evidente pelo aumento da intensidade da banda na nanocelulose. A banda de fraca intensidade 1512 – 1515 cm^{-1} , relacionada à lignina, diminui na fibra branqueada e aparece apenas como um ombro na nanocelulose. A banda 1319 – 1326 cm^{-1} , relacionada à deformação no plano da ligação -OH da celulose, diminui de intensidade na fibra branqueada e na nanocelulose, o que evidencia a substituição do hidrogênio dos grupos OH pelo íon Na^+ no tratamento alcalino, e pelos grupos HSO_3^- na hidrólise. As bandas 1254 e 1042 – 1056 cm^{-1} , referentes à celulose, hemicelulose e lignina, diminuem de intensidade, evidenciando a remoção de parte do conteúdo orgânico, provavelmente hemiceluloses e ligninas. Na banda 894 cm^{-1} , atribuída à celulose, hemicelulose e compostos inorgânicos, ocorre aumento da intensidade. Como o conteúdo inorgânico e as hemiceluloses foram parcialmente removidos, então o conteúdo celulósico no material aumenta. O desaparecimento da banda 774 cm^{-1} na fibra branqueada evidencia a remoção da lignina no material.

Figura 25 — FTIR da fibra bruta, da fibra branqueada, e da nanocelulose do PCB.

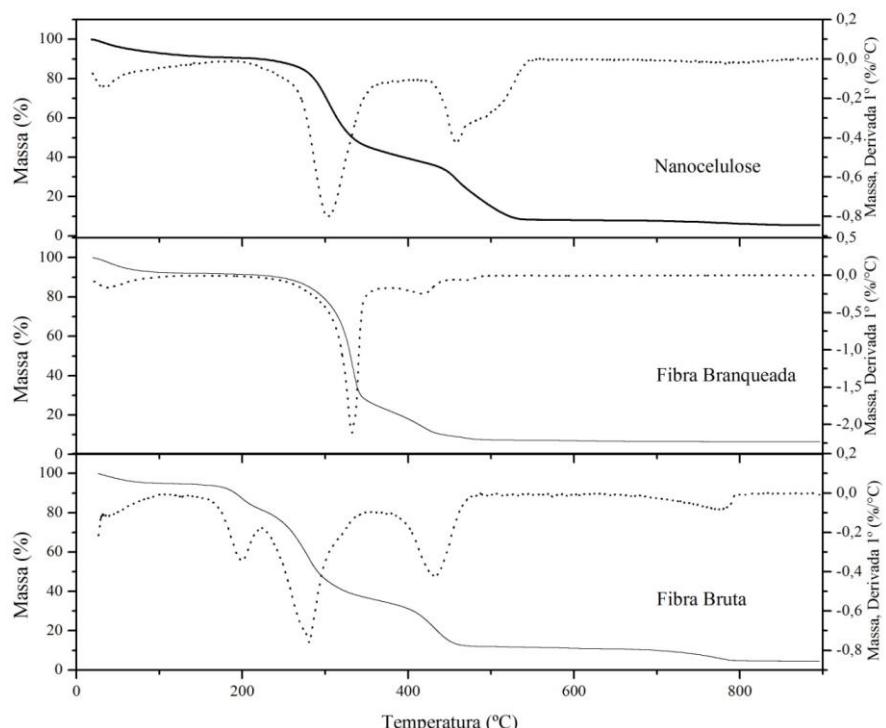


Fonte: autoria própria.

5.2.4 Análise termogravimétrica da fibra branqueada e da nanocelulose (TGA/DTG)

Os termogramas e os dados obtidos dos termogramas da fibra bruta da fração externa, da fibra branqueada e da nanocelulose estão ilustrados na Figura 26 e na Tabela 10. O aumento da perda de massa no primeiro evento mostra o aumento da hidrofilicidade do material submetido aos tratamentos. Semelhante à fibra branqueada, não foram detectados o segundo e o quinto eventos, evidenciando a remoção de grande parte do conteúdo não celulósico. No terceiro evento, correlacionado à pirólise da celulose, há uma diminuição da resistência térmica e do conteúdo mássico da nanocelulose, em comparação à fibra branqueada. Isso pode ser explicado pela introdução dos grupos sulfato durante a hidrólise, que diminuem a estabilidade térmica da nanocelulose, pela reação de desidratação. No quarto evento, a nanocelulose apresenta a maior temperatura máxima e a maior perda de massa. Este evento é atribuído à oxidação e quebra do resíduo carbonizado para produtos gasosos de menor massa molecular. No caso da nanocelulose obtida por hidrólise ácida com H_2SO_4 , é atribuído aos grupos sulfato agindo como retardadores de chama (NETO *et al.*, 2012). A fibra branqueada e a nanocelulose apresentam conteúdo menor de resíduos a 600°C, denotando a remoção de parte dos compostos inorgânicos.

Figura 26 — Termogramas da fibra bruta, da fibra branqueada e da nanocelulose do PCB em ar sintético.



Fonte: autoria própria.

Tabela 10 — Dados obtidos dos termogramas das amostras de fibra bruta, fibra ranqueada e nanocelulose de pseudocaule de bananeira.

Eventos	T _{max} (°C)			Perda de massa (%)		
	Fibra bruta	Fibra branq.	Nano	Fibra bruta	Fibra branq.	Nano
1°	—	—	—	5,1	8,3	9,4
2°	199	—	—	13,4	—	—
3°	280	333	303	45,5	68,3	52,9
4°	433	419	458	25,0	17,1	29,7
5°	777	—	—	6,4	—	—
Resíduos a 900°C				11,0	6,3	5,6

Fonte: autoria própria.

5.2.5 Análise do tamanho de partícula e da carga superficial (Potencial Zeta) da nanocelulose

A Tabela 11 mostra os resultados dos nove ensaios realizados na solução diluída de nanocelulose. A Figura 27 representa um dos ensaios. O tamanho médio do raio das partículas foi de 164 nm. Para ser considerada uma nanocelulose, é necessário que pelo menos uma das direções possua tamanho menor que 100 nm. Entretanto, os gráficos mostram uma distribuição média dos tamanhos detectados e constatou-se que, em média, 54% das partículas possuem tamanho menor que 100 nm. No entanto, esta não é uma medida quantitativa, pois fornece a dimensão de uma partícula em movimento na solução. Para partículas com esfericidade muito diferente de 1, como os nanocrystalinos de celulose, essa medida confere incertezas. Zhou *et al.* (2012) encontraram o valor de 115 - 35 nm para nanocelulose de celulose microcristalina obtida por método semelhante, mas ao analisar micrografias da nanocelulose, constataram que o diâmetro foi de 30 – 40 nm e o comprimento de 200 – 400 nm.

A superfície de carga das partículas também foi medida. O potencial zeta foi de -26,1 \pm 3,7 mV. O valor limite para que aconteça floculação ou coagulação das partículas na suspensão é de \pm 15,0 mV. Valores acima de \pm 30,0 mV resultam em suspensões mais estáveis (ZHOU *et al.*, 2012). Um valor abaixo do ideal indica que as partículas tendem a se aglomerar muito facilmente, e se o objetivo é a dispersão em outras soluções, será necessária a aplicação de métodos físicos/mecânicos para manter a dispersão por mais tempo. De fato, isso é necessário devido ao fenômeno de agregação associado às estruturas de celulose na escala nano, que tendem a se cristalizar lateralmente por aglomeração ou agregação

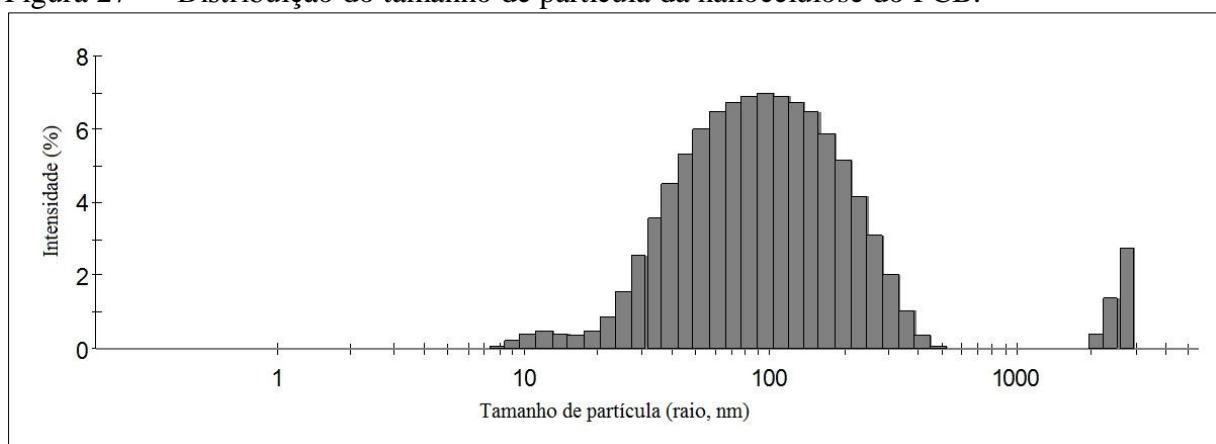
(IOELOVICH, 2008). Zhou *et al.* (2012) encontraram o valor de $-38,2 \pm 3,4$ mV, para o potencial zeta da nanocelulose de celulose microcristalina obtida por método semelhante. A nanocelulose obtida somente por ultrassom apresentou potencial zeta $-23,1 \pm 3,4$, mV. Os valores são condizentes com o observado por microscopia: presença de aglomerados na nanocelulose obtida por ultrassom e nanopartículas dispersas quando a nanocelulose foi obtida por hidrólise e ultrassom.

Tabela 11 — Valores de tamanho médio de partícula e proporção menor que 100 nm detectada por espalhamento de luz da nanocelulose.

Ensaio	Tamanho médio de partícula (nm)	% partículas menores que 100 nm
1	136	58,1
2	184	57,8
3	154	52,1
4	175	55,4
5	172	53,5
6	176	53,5
7	164	47,8
8	148	60,1
9	163	51,1
Média	164 ± 15	$54,4 \pm 3,9$

Fonte: autoria própria.

Figura 27 — Distribuição do tamanho de partícula da nanocelulose do PCB.



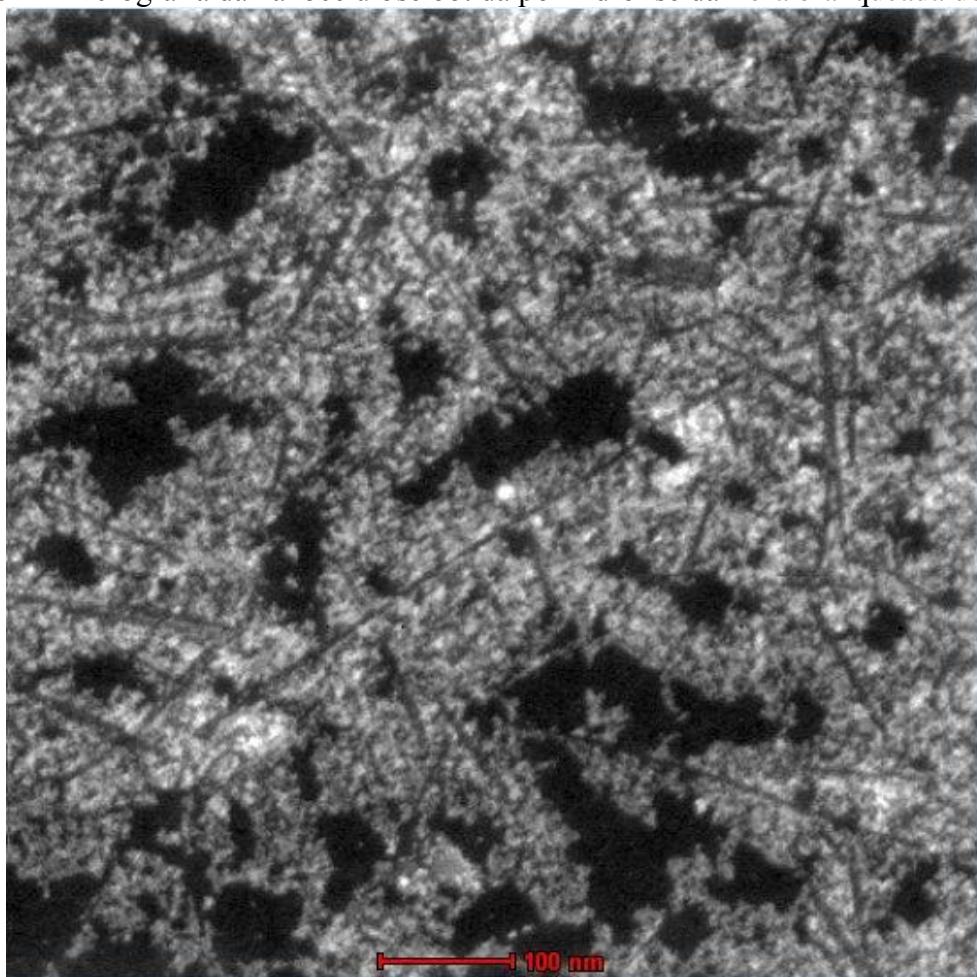
Fonte: autoria própria.

5.2.6 Análise por micrografia eletrônica de transmissão (MET) da nanocelulose

A nanocelulose obtida via hidrólise ácida da fibra branqueada do PCB foi analisada morfologicamente por MET. A Figura 28 apresenta uma micrografia típica da suspensão de nanocristais obtida. Percebe-se um aglomerado de partículas em forma de agulhas bem

definidas. Foram detectadas cerca de 30 partículas de comprimento (L) de $135,0 \pm 12$ nm e diâmetro (d) de $7,2 \pm 1,9$ nm, com $L/d = 21,2 \pm 2,8$. Estes valores estão apresentados na Tabela 12, em comparação a valores encontrados na literatura (Tabela 12). As dimensões estão dentro da faixa das nanoceluloses já reportadas. É importante salientar que não somente a nanocelulose deste presente trabalho, mas também de outras fontes citadas possuem dimensões semelhantes à nanocelulose obtida da celulose microcristalina, MCC, que é comercializada. Desse modo, nanoceluloses obtidas de fontes não convencionais são uma alternativa e uma grande oportunidade para o aproveitamento da biomassa gerada pelo agronegócio.

Figura 28 — Micrografia da nanocelulose obtida por hidrólise da fibra branqueada do PCB



Fonte: Centro de Pesquisa Aggeu Magalhães, Fundação Oswaldo Cruz.

Tabela 12 — Valores do comprimento (L), do diâmetro (d) e da razão de aspecto da nanocelulose do presente trabalho e da literatura.

Fonte	L (nm)	d (nm)	L/d
PCB (presente estudo)	135 ± 12	$7,2 \pm 0,4$	$21,2 \pm 2,8$
Fibra de acácia	100 - 250	5 – 15	—
Alga (<i>Valonia</i>)	>1000	10 – 20	∞
Bactéria	100 – 1000	5 – 10–	—
Ráquis de bananeira	500 - 1000	5	—
Capim dourado	300	4,5	67
Fibras da casca do coco	80 – 500	6	39
Algodão	100 – 300	5 – 15	10
Línter da semente do algodão	170 – 490	40 – 60	—
Curauá	80 – 170	6 – 10	13 – 17
Fibra de eucalipto	145	6	24
Linho	100 -500	10 – 30	15
MCC	150 – 300	3 – 7	—
Casca de ervilha	240 – 400	7 – 12	34
Sisal	100 – 500	3 – 5	60
Bagaço de cana-de-açúcar	200 – 310	2 – 6	64
Palha de trigo	150 – 300	5	45
Madeira	100 – 300	3 – 5	50

Fonte: Kalia *et al* (2010).

5.3 Caracterização dos filmes nanocompósitos

5.3.1 Obtenção dos filmes nanocompósitos

Durante a obtenção dos filmes nanocompósitos, foram constatados vários problemas com relação à agregação natural da nanocelulose, o que poderia levar a nanocompósitos heterogêneos. O PVOH puro, sob agitação, produz uma espuma que desaparece após longo período de repouso. Desse modo, conciliar o menor tempo de repouso do PVOH com um

maior tempo de desagregação da nanocelulose foi o desafio. Foram realizados vários testes com aplicação de bomba a vácuo para remoção de ar das soluções, para evitar o aparecimento de bolhas nos filmes, e ultrassom, para evitar o reagrupamento da nanocelulose. Foi constatado que um tempo maior de ultrassom na solução prolonga o tempo de dispersão na nanocelulose, levando a filmes homogêneos. Um banho ultrassônico foi necessário para reduzir o tempo de degasagem e prolongar o efeito do ultrassom. Os filmes obtidos são visualmente homogêneos e possuem transparência (Figura 15, seção 4.4.10).

Figura 29 — Filmes nanocompósitos de PVOH com diferentes concentrações de nanoristais de celulose de PCB, da esquerda para a direita: PVOH0, PVOH1, PVOH3 e PVOH5.

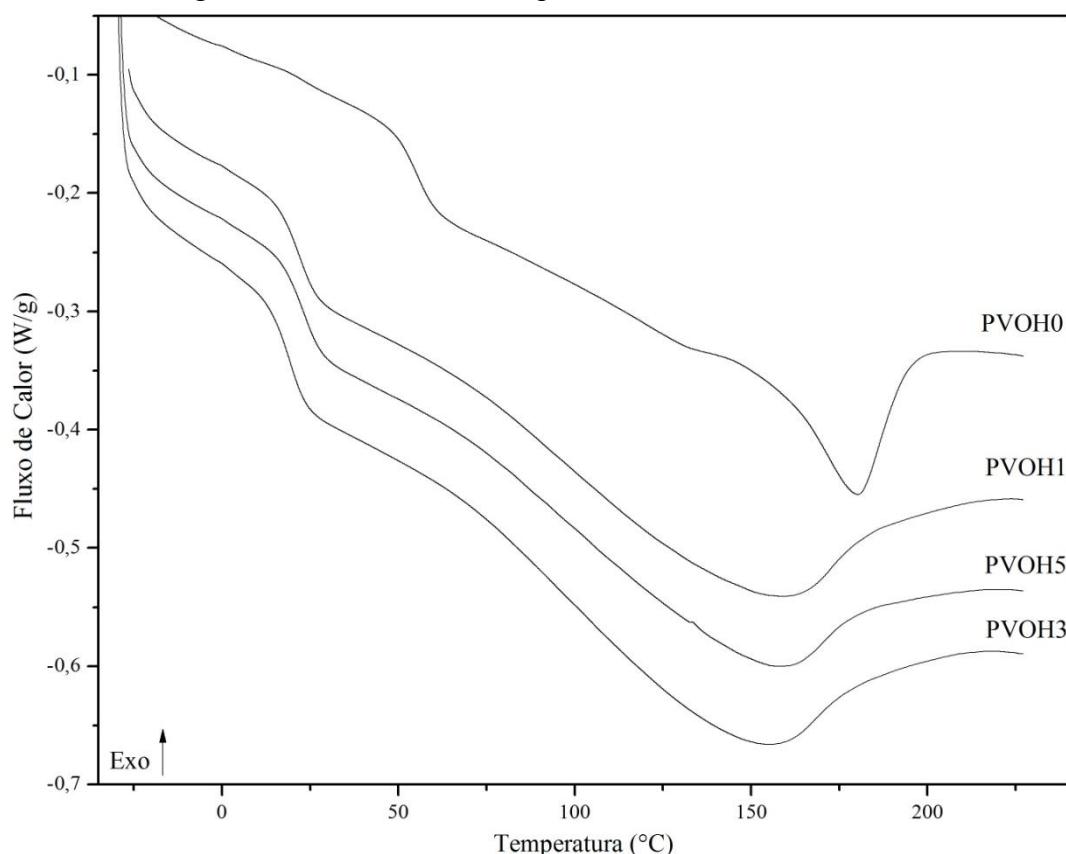


Fonte: autoria própria.

5.3.2 Análise por calorimetria diferencial de varredura dos filmes (DSC)

Os termogramas dos filmes estão na Figura 29 e os dados obtidos dos termogramas dos filmes estão na Tabela 13. A adição de nanocelulose diminuiu as propriedades térmicas do PVOH na temperatura de transição vítreia (T_g), no início da fusão (T_{ONSET}) e na temperatura máxima da fusão (T_m). Isto se deve à hidrofilicidade das partículas de nanocelulose aumentar a quantidade de água retida após a secagem do filme, onde a água age como plastificante (ROOHANI *et al.*, 2008). Entre as amostras de nanocompósito, percebeu-se que não há grande diferença destas propriedades com a adição da nanocelulose. Roohani *et al.* (2008) observaram o mesmo comportamento para filmes de PVOH parcialmente hidrolisado com nanocelulose de línter.

Figura 30 — Termograma dos filmes nanocompósito de PVOH e nanocelulose de PCB.



Fonte: autoria própria.

Tabela 13 — Dados obtidos do termograma dos filmes nanocompósito.

Amostras	T_g (°C)	T_{ONSET} (°C)	T_m (°C)
PVOH0	55,0	132,8	180,3
PVOH1	23,75	117,5	160,5
PVOH3	19,3	122,2	156,4
PVOH5	23,1	123,5	160,0

Fonte: autoria própria.

A diminuição das propriedades térmicas não deve ser vista como fator negativo. No caso do PVOH, e principalmente em tipos onde o polímero é completamente hidrolisado, a diminuição da temperatura de fusão é requerida, pois a temperatura de fusão e a de degradação do PVOH são muito próximas, inviabilizando sua aplicação em extrusão. O uso de sais para aumentar a temperatura de degradação é uma opção (CLARIANT, 1999).

5.3.3 Ensaios mecânicos de tração dos filmes

Os dados obtidos dos ensaios de tração estão apresentados na Tabela 14. A espessura aumenta com a adição de nanocelulose. Os valores para PVOH0 possuem um desvio padrão maior do que das outras amostras. Isso pode ser atribuído à consistência, que aumenta com a adição de nanocelulose, e que não pôde ser medida, mas observada durante o preparo das soluções e dos filmes. O PVOH0 foi a amostra de menor consistência. Desse modo, o conteúdo de sólidos pode ter influenciado na espessura dos filmes durante a secagem.

A nanocelulose alterou as propriedades mecânicas dos filmes de PVOH. A Tabela 14 apresenta dados dos ensaios de tração dos filmes nanocompósitos. As diferenças comparativas ao PVOH0 foram: 9,4% (PVOH1), 19,5% (PVOH3), -8,1% (PVOH5) para a tensão máxima; 1,9% (PVOH1), 16,6% (PVOH3), 2,5% (PVOH5) para o módulo de elasticidade; 57,5% (PVOH1), 21,8% (PVOH3), 36,1% (PVOH5) para a deformação na ruptura; 98,5% (PVOH1), 1,4% (PVOH3), 1,4% (PVOH5) para a tensão na ruptura. Como visto, a adição de 5% de nanocelulose não provocou grandes mudanças. O mesmo fenômeno foi observado por Zhou *et al.* (2012), onde a tensão máxima e módulo de elasticidade passaram a decrescer com o aumento da concentração de nanocelulose nos filmes.

A dispersão uniforme da nanocelulose é fundamental para a melhoria das propriedades mecânicas dos nanocompósitos, promovendo a formação das ligações de hidrogênio entre o PVOH e a nanocelulose. Isso leva a uma eficiência maior da transferência da tensão das cadeias da matriz polimérica para os cristais de celulose (ZHOU *et al.*, 2012). Desse modo, pode-se inferir que, com o aumento da concentração de uma dispersão com potencial zeta não ideal, há a tendência de uma reaglomeração dos cristais, fazendo com que a tensão não seja distribuída igualmente para as partículas de nanocelulose, gerando pontos de concentração de tensões, diminuindo a resistência mecânica do material.

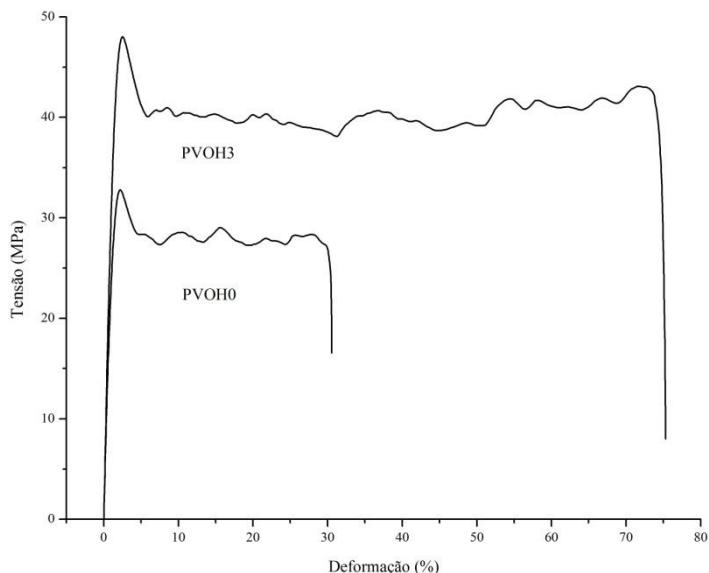
Para aplicações, a amostra PVOH3 seria a melhor dentre as apresentadas. Uma curva representativa mostrando a diferença entre a matriz sem e com nanocelulose é mostrada na Figura 30. Para uma embalagem, é importante notar que o valor utilizado será o da região elástica do material, que engloba as propriedades mecânicas tensão máxima e o módulo de elasticidade.

Tabela 14 — Dados dos ensaios de tração dos filmes nanocompósitos

Tratamentos	Espessuras (μm)	Tensão máxima (MPa)	Tensão na Ruptura (MPa)	Deformação na Ruptura (%)	Módulo de Elasticidade (MPa)
PVOH0	28,0±2,5	38,5±3,6	13,9±3,9	61,0±8,6	2.522±195
PVOH1	26,8±0,5	42,1±1,2	26,0±3,9	96,1±3,4	2.570±65
PVOH3	28,2±0,7	46,0±2,7	14,1±2,7	74,3±7,7	2.940±98
PVOH5	29,4±0,7	35,4±0,5	14,1±3,3	83,0±5,6	2.586±33

Fonte: autoria própria.

Figura 31 — Curva representativa do comportamento mecânico de um filme de PVOH: efeito da adição de nanocelulose.



Fonte: autoria própria.

5.3.4 Permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes

Os valores obtidos do ensaio de permeabilidade ao vapor de água estão na Tabela 15. Foi observado que a adição de nanocelulose ao PVOH aumentou a barreira ao vapor de água dos filmes, por aumentar o caminho necessário para que as moléculas de água passem através do filme, ocupando os espaços entre as moléculas da matriz polimérica (AZEREDO *et al.*, 2012a, 2012b). As interações entre a nanocelulose e a água resultam em rearranjos das moléculas de água na matriz, diminuindo o efeito plastificante (ROOHANI *et al.*, 2008) e consequentemente aumentando as propriedades de barreira do material. Chen *et al.* (2012)

também observaram uma diminuição da permeabilidade com aumento da concentração de nanocelulose em filmes de PVOH, embora tenham utilizado nanocelulose de linter e de casca de batata e obtido valores semelhantes.

Tabela 15 — Dados dos ensaios de permeabilidade ao vapor de água dos filmes nanocompósitos de PVOH e nanocelulose de PCB

Tratamentos	PVA ($\text{g} \cdot \text{mm} \cdot \text{kPa}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$)
PVOH0	$0,605 \pm 0,043$
PVOH1	$0,558 \pm 0,029$
PVOH3	$0,505 \pm 0,026$
PVOH5	$0,439 \pm 0,006$

Condições: 26°C, U.R. 78%; Fonte: autoria própria.

5.3.5 Análise por colorimetria e opacidade dos filmes

Os valores da colorimetria dos filmes nanocompósitos estão apresentados na Tabela 16. A luminosidade (L^*) diminui gradualmente com a adição de nanocelulose, indicando a presença de cromóforos, mas não o suficiente para afetar a transparência dos filmes. O ângulo de tonalidade (H^*) indica uma mudança para a cor amarelada com o aumento da concentração de nanocelulose, acompanhada do aumento da intensidade (C^*). Entretanto, tais mudanças somente podem ser notadas ao visualizar várias camadas de filmes sobrepostas. Desse modo, acredita-se que em uma aplicação na área de embalagens, a cor não afetará o produto.

Tabela 16 — Dados da colorimetria dos filmes nanocompósitos de PVOH e nanocelulose de PCB.

Tratamentos	Luminosidade, L^*	Intensidade, C^*	Ângulo de tonalidade, $H^* (\circ)$
PVOH0	$94,83 \pm 0,06$	$2,57 \pm 0,00$	$94,14 \pm 0,2$
PVOH1	$94,7 \pm 0,06$	$2,76 \pm 0,01$	$93,47 \pm 0,16$
PVOH3	$94,48 \pm 0,05$	$3,31 \pm 0,01$	$92,41 \pm 0,24$
PVOH5	$94,05 \pm 0,03$	$3,97 \pm 0,01$	$91,24 \pm 0,1$

Fonte: autoria própria.

Os valores da opacidade dos filmes estão mostrados na Tabela 17. Foi observado que a adição de nanocelulose aumenta a quantidade de luz absorvida pelos filmes, deixando-os mais opacos. Isto pode ser explicado de maneira semelhante à observada nos ensaios de permeabilidade. A nanocelulose passa a ocupar espaços entre as cadeias da matriz polimérica, aumentando o número de obstáculos que a luz precisa transpor para atravessar o material.

Tabela 17 — Dados de opacidade obtidos dos filmes nanocompósitos de PVOH e nanocelulose de PCB

Tratamentos	Opacidade (A.nm)
PVOH0	1.540±168
PVOH1	1.732±409
PVOH3	1.979±21
PVOH5	2.258±24

Fonte: autoria própria.

6 CONCLUSÃO

A fração externa apresentou o maior teor de α -celulose, maior cristalinidade e menor teor de extractivos dentre as frações estudadas. Desse modo, as frações mais externas possuem vocação para obtenção de celulose do que as outras frações estudadas.

O pseudocaule da bananeira cultivar Pacovan apresentou menor conteúdo de α -celulose, teor de extractivos superior e cristalinidade inferior em comparação a outras fibras brasileiras e outros pseudocaules de bananeira de outras variedades. O teor de α -celulose nas quatro frações morfológicas diminuiu das frações mais externas para o núcleo. O principal componente de todas as frações foram os extractivos. Em todas as frações, o conteúdo mineral é composto basicamente por K e Cl, que pode ser explorado comercialmente. Uma análise mais detalhada do conteúdo de hemicelulose e de extractivos pode definir outras rotas de obtenção de produtos derivados destes componentes lignocelulósicos.

O pré-tratamento alcalino foi eficiente na remoção da maioria dos constituintes amorfos (hemiceluloses, lignina, óleos, gorduras, sais, pectinas) das fibras da parte externa do pseudocaule da bananeira. Desse modo obteve-se uma fibra branqueada e de maior superfície de contato para uma hidrólise mais eficiente.

Foi possível obter suspensões estáveis de nanocelulose de PCB, com dimensões $L = 135,0 \pm 12$ nm, $d = 7,2 \pm 0,4$ nm e $L/D = 21,2 \pm 2,8$.

A nanocelulose de PCB melhora as propriedades mecânicas, tensão máxima e módulo de elasticidade, até a concentração de 3%. O aumento da concentração da nanocelulose melhora as propriedades de barreira dos filmes. A cor e a luminosidade foram levemente afetadas. A opacidade aumenta com a adição de nanocelulose, mas também não se notou grandes mudanças. A melhoria nas propriedades mecânicas, facilidade de processamento, aumento das propriedades de barreira e pouca interferência quanto à cor e opacidade evidenciam uma oportunidade de aplicação da nanocelulose do pseudocaule da bananeira, na concentração de 3%, em matrizes poliméricas de poli(álcool vinílico) na área de embalagens.

7 TRABALHOS FUTUROS

Devido ao baixo teor de α -celulose do pseudocaule da bananeira, a busca por outras fontes com maior teor de α -celulose é necessária se o objetivo é exclusivamente a celulose. Desse modo, propõe-se a utilização do linter de algodão e da celulose bacteriana.

Para a bananeira, propõe-se um estudo mais detalhado de seus outros componentes, em especial as hemiceluloses e os extractivos, para melhor definir uma ou mais rotas de processo.

A nanocelulose possui várias aplicações e uma delas poderia ser a obtenção de aerogéis, estruturas muito porosas, de baixa densidade, de grande área superficial, e de grande capacidade adsorptiva.

REFERÊNCIAS

[ASTM] American Standard Testing Methods. 1989. Standard test methods for water vapor transmission of materials. E96-80. In: Annual book of American Standard Testing Methods. Philadelphia, PA: ASTM.

ABDUL KHALIL, H. P. S., ALWANI, M. S., OMAR, A. K. M. Chemical composition, anatomy, lignin distribution, and cell wall structure of Malaysian plant waste fibers. **Bioresources**, v.1, p. 220-232, 2006.

ABDUL KHALIL, H.P.S.; BHAT, A.H.; IREANA YUSRA, A.F. Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: a review. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, p. 963 – 979, 2012.

ALVES, E. A. Produção de potassio. Panorama do Brasil e do Mundo, 2009, em <<http://www.cetem.gov.br/agrominerais/livros/producaopotassio>>, Acesso em Outubro de 2012.

AZEREDO, H.M.C.; MIRANDA, K.W.E.; RIBEIRO, H.L.; ROSA, M.F.; NASCIMENTO, D.M.. Nanoreinforced Alginate-Acerola Puree Coatings on Acerola Fruits. **Journal of Food Engineering**, v. 113, p. 505-510, 2012b.

AZEREDO, H.M.C.; MIRANDA, K.W.E.; ROSA, M.F.; NASCIMENTO, D.M.; DE MOURA, M. R. Edible films from alginate-acerola puree reinforced with cellulose whiskers. **LWT - Food Science and Technology**, v.46, p. 294-297, 2012a.

AZIZ, N.A.A., HO, L.-H., AZAHARI, B., BHAT, R., CHENG, L.-H., IBRAHIM, M.N.M., Chemical and functional properties of the native banana (*Musa acuminata x balbisiana* Colla cv. Awak) pseudo-stem and pseudo-stem core flours. **Food Chemistry**, v. 128, p. 748-753, 2011.

BILBA, K., ARSENA, M.-A., OUENSANGA, A., 2007. Study of banana and coconut fibers: botanical composition, thermal degradation and textural observations. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 58-68, 2007.

BISWAL, M., MOHANTY, S., NAYAK, S.K. Thermal stability and flammability of banana-fiber reinforced polypropylene nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 125, p. E432-E443, 2012.

BORYSIAK, S.; DOCZEKALSKA, B. X-ray diffraction study of pine wood treated with NaOH. **Fibres and Textiles in Eastern Europe**, v. 13, p. 87 – 89, 2005.

CHEN, D.; LAWTON, D.; THOMPSON, D.R.; LIU, Q. Biocomposites reinforced with cellulose nanocrystals derived from potato peel waste. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, p. 709 – 716, 2012.

CHENG, H.; ZHAN, H.; FU, S.; LUCIA, L.A. Alkali extraction of hemicellulose from depithed corn stover and effects on soda-aq pulping. **Bioresources**, v. 11, p. 196 – 206, 2010.

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 Agriculture and Food Chemistry**, v. 56, p. 5617 - 5627, 2008.

CLARIANT, ®Mowiol Polivinyl Alcohol 1999, em
<<http://www2.cbm.uam.es/confocal/Manuales/mowiol.pdf>>, Acessado em 01/07/2012.

COELHO, R.R.P.; MATA, M.E.R.M.C.; BRAGA, M.L.D. Alterações dos componentes nutricionais do pseudocaule da bananeira quando processado visando sua transformação em palmito. Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais, v.3, p.21-30, 2001.

CORDEIRO, N., BELGACEM, M. N., TORRES, I. C., MOURA, J. C. V. P. Chemical composition and pulping of banana pseudo-stems. **Industrial Crops and Products**, v. 19, p. 147–154, 2004.

DEEPA, B., ABRAHAM, E., CHERIAN, B.M., BISMARCK, A; BLAKER, J.J., POTHAN, L.A.; SOUZA, S.F.; KOTTAISAMY, M. Structure, morphology and thermal characteristics of banana nanofibers obtained by steam explosion. **Bioresource Technology**, v. 102 , p. 1988–1997, 2011.

DUTTA, S.; DE, S.; SAHA, B.; ALAM, M.I. Advances in conversion of hemicellulosic biomass to furfural and upgrading to biofuels. **Catalysis and Science Technology**, v.2, 2025-2036, 2012.

ELANTHIKKAL, S.; GOPALAKRISHNAPANICKER, U.; VARGHESE, S.; GUTHRIE, J.T. Cellulose microfibres produced from banana plant wastes: Isolation and characterization. **Carbohydrate Polymers**, v. 80, p. 852-859, 2010.

EMBRAPA SEMIÁRIDO, Sistema de produção da bananeira irrigada: cultivares. Embrapa Semiárido, Sistemas de Produção, v.4. ISSN 1807-0027, 2009, em
<<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Banana/BananeiraIrrigada/cultivares.htm>>, Acesso em 02/07/2012 .

FANG, J.M.; SUN, R.C.; TOMKINSON, J. Isolation and characterization of hemicelluloses and cellulose from rye straw by alkaline peroxide extraction. **Cellulose**, v. 7, p. 87 – 107, 2000.

FARUK, O.; BLEDKIA, A.K.; FINK,H.P.; SAIN, M. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. **Progress in Polymer Science**, 2012, 45p. Em
<<http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.04.003>>

FAOSTAT, 2010, em <<http://faostat.fao.org/site/567/default.aspx#ancor>>, Acesso em 17/08/2012.

FRONE, A. N.; PANAITESCU, D.N.; DONESCU, D.; SPATARU, C. I.; RADOVICI, C.; TRUSKA, R.; SOMOGHI, R. Preparation and characterization of PVOH composites with cellulose nanofibers obtained by ultrasonication. **Bioresources**, v. 6, p. 487 – 512, 2011.

GAÑÁN, P., CRUZ, J., GARBIZU, S., ARBELAIZ, A., MONDRAGON, A., Stem and bunch banana fibers from cultivation wastes: effect of treatments on physico-chemical behavior. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 94, p.1489–1495, 2004a.

GAÑÁN, P., ZULUAGA, R., VELEZ, J.M., MONDRAGON, I., Biological natural retting for determining the hierarchical structuration of banana fibers. **Macromolecular Bioscience**, v. 4, p. 978-983, 2004b.

GANGOPADHYAY, R., GHOSH, P. Uncatalyzed photografting of polyacrylamide from functionalized cellulosic materials. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 74, p. 1623-1634, 1999.

GREINER, R., SCHLOESSER, T., Daimler Chrysler AG. Rovings comprising *musaceae* or banana plant fibers, used to reinforce composite automobile components, have limited contamination by processing aids. DE 10349110-B3. 28 May 2003.

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

<http://www.engin.umich.edu/dept/che/research/savage/hemicelluloses.jpeg>

HUANG, P.; WU, M.; KUGA, S.; WANG, D.; WU, D.; HUANG, Y. One-Step Dispersion of Cellulose Nanofibers by Mechanochemical. **ChemSusChem**, v. 5, p. 2319 – 2322, 2012.

HUBBE, M. A.; ROJAS, O. J.; LUCIA, L. A.; SAIN, M. Cellulosic nanocomposites: a review. **BioResources**, v. 3, p. 929-980, 2008.

HUBER, T.; MÜSSIG, J.; CURNOW, O.; PANG, S.; BICKERTON, S.; STAIGER, M. P. A critical review of all-cellulose composites. **Journal of Materials Science**, v. 47, p. 1171 – 1186, 2012.

IOELOVICH, M. Cellulose as a nanostructured polymer: a short review. **BioResources**, v. 3(4), p. 1403-1418, 2008.

IPNI, International Plant Nutrition Institute, 2010. Acesso em www.ipni.net/ipniweb, em Outubro de 2012.

JAYAPRABHA, J. S., BRAHMAKUMAR, M., MANILAL, V. B. Banana Pseudostem Characterization and its fiber property evaluation on physical and bioextraction, **Journal of Natural Fiber**, v. 8, p. 149-160, 2011.

JOHN, M.J.; THOMAS, S. Biofibres and biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 71, p. 343 – 364, 2008.

KALIA, S.; DUFRESNE, A.; CHERIAN, B. M.; KAITH, B.S.; AVÉROUS, L.; NJUGUNA, J.; NASSIOPoulos, E. Cellulose-based bio- and nanocomposites: a review. **International Journal of Polymer Science**, 2011, 35p..

KAMEL, S. Nanotechnology and its applications in lignocellulosic composites: a mini review. **eXPRESS Polymer Letters**, v.1, n.9, p. 546–575, 2007.

KHAN, F., AHMAD, S.R., KRONFIL, E. γ -Radiation induced changes in the physical and chemical properties of lignocelluloses. **Biomacromolecules**, v. 7, p. 2303-2309, 2006.

KHIDER, T.O.; OMER, S. H.; ELZAKI, O. T. Pulping and totally chlorine free (TCF) bleaching of acacia mellifera from sudan. **World Applied Sciences Journal**, v.16, p.1256-1261, 2012.

KLEMM, D.; KRAMER, F.; MORITZ, S.; LINDSTRÖM, T.; ANKERFORS, M.; GRAY, D.; DORRIS, A. Nanocelluloses: a new family of nature-based materials. **Angewandt Chemie**, v.50, p.5438 – 5466, 2011.

LEJA, K.; LEWANDOWICZ, G. Polymer degradation and biodegradable polymers a review. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 19, p. 255 – 266, 2010.

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

LIMA, M. B.; SILVA, S. O.; JESUS, O. N.; OLIVEIRA, W. S. J.; GARRIDO, M. S.; AZEVEDO, R. L. Avaliação de cultivares e híbridos de bananeira no recôncavo baiano. **Ciencia e Agrotecnologia**, v.29, p.515-520, 2005.

LIU, H.; WU, Q.; ZHANG, Q. Preparation and properties of banana fiber-reinforced composites based on high density polyethylene (HDPE)/nylon-6 blends. **Bioresource Technology**, 6088-6097, 2009.

LU, P.; HSIEH, Y.L. Preparation and characterization of cellulose nanocrystals from rice straw. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, p. 564–573, 2012.

LU, P.; HSIEH, Y.L. Preparation and properties of cellulose nanocrystals: rods, spheres, and network. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, p. 329–336, 2010.

MALEQUE, M.A., BELAL, F.Y. Mechanical properties study of pseudo-stem banana fiber reinforced epoxy composite. **The Arabian Journal for Science and Engeneering**, 32, 359-X, 2007.

MCHUGH, T.H.; AVENA-BUSTILLOS, R.J.; KROCHTA, J.M. Hydrophilic edible film: modified procedure for water vapor permeability and explanation of thickness effects. **Journal of Food Science**, v. 58, p. 899–903, 1993.

MIYAUCHI, T.; MORI, M.; ITO, K. Quantitative determination of benzalkonium chloride in treated wood by solid-phase extraction followed by liquid chromatography with ultraviolet detection. **Journal of Chromatography A**, v. 1095, p. 74-80, 2005.

MOON, R.J.; MARTINI, A.; NAIRN, J.; SIMONSEN, J.; YOUNGBLOOD, J. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Chemical Society Reviews**, v. 40, p. 3941–3994, 2011.

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.

MORTON, J. 1987. Banana. p. 29–46. In: Fruits of warm climates. Julia F. Morton, Miami, FL., in <http://www.hort.purdue.edu/newcrop/morton/index.html>. Last updated: 8/28/2012, accessed 8/28/2012.

MUKHOPADHYAY, S., FANGUEIRO, R., SHIVANKAR, V., Variability of tensile properties of fibers from pseudostem of banana plant. **Textile Research Journal**, v. 79, p. 387-393, 2009.

MUSSATTO, S.I.; FERNANDES, M.; ROBERTO, I.C. Lignin recovery from brewer's spent grain black liquor. **Carbohydrate Polymers**, v. 70, p 218–223, 2007.

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

OLIVEIRA, L., CORDEIRO, N., EVTUGUIN, D.V., TORRES, I.C., SILVESTRE, A.J.D. Chemical composition of different morphological parts from 'Dwarf Cavendish' banana plant and their potential as a non-wood renewable source of natural products. **Industrial Crops and Products**, v. 26, p. 163-172, 2007.

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 Environment**, v. 13, p. 301-306, 2005.

PANAITESCU, D.M.; FRONE, A.N.; GHIREA, M.; SPATARU, C.I.; RADOVICI, C.; IORGĂ, M.D. Properties of polymer composites with cellulose microfibrils. Advances in Composites Materials - Ecodesign and Analysis, p.103-122, 2011. ISBN 978-953-307-150-3. DOI: 10.5772/14682.

PÉREZ, J.; MUÑOZ-DORADO, J.; RUBIA, T.; MARTÍNEZ, J. Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicellulose and lignin: an overview. **International Microbiology**, v. 5, p. 53–63, 2005.

PINO, V.; AYALA, J. H.; GONZÁLEZ, V.; AFONSO, A. M. Determination of the alkyl- and methoxy-phenolic content in wood extractives by micellar solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry. **Talanta**, v. 73, p. 505-513, 2007.

PLOETZ, R.C., KEPLER, A.K., DANIELS, J., NELSON, S.C., 2007. Banana and plantain- An overview with emphasis of Pacific island, in www.agroforestry.net, accessed in 08/28/2012.

POWER, G.; LOH, J. Organic compounds in the processing of lateritic bauxites to alumina: Part 1: Origins and chemistry of organics in the Bayer process. **Hydrometallurgy**, v. 105, p. 1–29, 2010.

RAMOS, L.P. The chemistry involved in the steam treatment of lignocellulosic materials. **Química Nova**, v.26, p. 863 – 871, 2003.

ROMERO-ANAYA, A.J., MOLINA, A., GARCIA, P., RUIZ-COLORADO, A.A., LINARES-SOLANO, A., DE LECEA, C. S.-M. Phosphoric acid activation of recalcitrant biomass originated in ethanol production from banana plants. **Biomass and Bioenergy**, 35, 1196-1204, 2011.

ROOHANI, M.; HABIBI, Y.; BELGASSEM, N. M.; EBRAHIM, G.; KARIMI, A. N.; DUFRESNE, A. Cellulose whiskers reinforced polyvinyl alcohol copolymers nanocomposites, **European Polymer Journal**, v. 44, p. 2489 – 2498, 2008.

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

SATHASIVAM, K., HARIS, M.R.H.M. Thermal properties of modified trunk fibers. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 108, p. 9-17, 2012.

SATYANARAYANA, K. G., GUIMARÃES, J. L., WYPYCH, F., 2007. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part I: Source, production, morphology, properties and applications. **Composites Part A**, v. 38, p. 1694–1709, 2007.

SEGAL, L.; CREELY, J.J.; MARTIN, A.E., CONRAD, C.M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. **Textile Research Journal**, v. 29, p. 786-794, 1959.

SILVA, D. J.; D'ALMEIDA, M.L.O. Nanocristais de celulose. **O PAPEL**, v. 70, n. 07, p. 34 – 52, jul 2009.

SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E.; RUBIRA, A. F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos, **Química Nova**, v. 32, p. 661 – 671, 2009.

SILVÉRIO, F. O.; BARBOSA, L. C. A.; GOMIDE, J. L.; REIS, F. P.; PILÓ-VELOSO, D. Metodologia de extração e determinação do teor de extractivos em madeiras de eucalipto. **Revista Árvore**, v. 30, p. 1009-1016, 2006.

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

SIRÓ, I.; PLACKETT, D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. **Cellulose**, v.17, p.459-494, 2010.

SOCRATES, G., 2004. Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts. New York. John Wiley & Sons. 3rd ed. 366.

SOFFNER, M.L.A.P., 2001. Produção de fibra celulósica a partir de engaço de bananeira, Master Thesis, Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Brazil

SORRENTINO, A.; GORRASI, G.; VITTORIA, V. Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications. **Trends in Food Science & Technology**, v. 18, p. 84-95, 2007.

SUN, R. C.; SUN, X. F. Identification and quantitation of lipophilic extractives from wheat straw. **Industrial Crops and Products**, v. 14, p. 51-64, 2001.

TANG, X.; ALAVI, S. Recent advances in starch, polyvinyl alcohol based polymer blends, nanocomposites and their bio degradability, **Carbohydrate Polymers**, v.85, p. 7 – 16, 2011.

TAPPI. T 203 cm-99. Alpha-, beta- and gamma-cellulose in pulp. 2009, 7p.

TAPPI. T 204 cm-97. Solvent extractives of wood and pulp. 1997, 4p.

TAPPI. T 211 om-02. Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525°C. 2002b, 5p.

TAPPI. T 550 om-03. Determination of equilibrium moisture in pulp, paper

VASCONCELOS, N.F. Otimização dos processos de hidrólise para produção de nanocelulose a partir do pseudocaule da bananeira. Graduação. Curso de Tecnologia em Processos Químicos. Instituto Federal de Ciência e Tecnologia do Ceará. Fortaleza, 2012.

ZAINUDIN, E.S., SAPUAN, S.M., ABDAN, K. MOHAMAD, M.T.M. Dynamic mechanical behavior of banana-pseudostem-filled unplasticised polyvinyl chloride composites. **Polymers and Polymer Composites**, v. 17, p. 55-61, 2009.

ZHANG, X.; NGUYEN, D.; PAICE, M. G.; TSANG, A.; RENAUD, S. Degradation of wood extractives in thermo-mechanical pulp by soybean lipoxygenase. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 40, p. 866-873, 2007.

ZHOU, Y. M.; FU, S.Y.; ZHENG, L.M.; ZHAN, H.Y. Effect of nanocellulose isolation techniques on the formation of reinforced poly(vinyl alcohol) nanocomposite films, **EXPRESS Polymer Letters**, v. 6, p. 794 – 804, 2012.