



**BÁRBARA MARIA RIBEIRO GUIMARÃES  
DE OLIVEIRA**

**FILMES NANOESTRUTURADOS DESENVOLVIDOS A  
PARTIR DE PSEUDOCAULE DE BANANEIRA E  
CASCA DE CAFÉ**

**LAVRAS - MG**

**2017**

**BÁRBARA MARIA RIBEIRO GUIMARÃES DE OLIVEIRA**

**FILMES NANOESTRUTURADOS DESENVOLVIDOS A PARTIR DE  
PSEUDOCAULE DE BANANEIRA E CASCA DE CAFÉ**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Biomateriais, área de concentração em Compósitos e Nanocompósitos Lignocelulósicos, para a obtenção do título de Doutor.

Prof. Dr. Gustavo Henrique Denzin Tonoli

Orientador

Dra. Maria Alice Martins

Prof. Dr. Lourival Marin Mendes

Coorientadores

**LAVRAS - MG**

**2017**

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca Universitária da UFLA,  
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

Oliveira, Bárbara Maria Ribeiro Guimarães.

Filmes nanoestruturados desenvolvidos a partir de pseudocaule  
de bananeira e casca de café / Bárbara Maria Ribeiro Guimarães  
Oliveira. - 2017.

145 p. : il.

Orientador(a): Gustavo Henrique Denzin Tonoli.

Coorientador(a): Maria Alice Martins, Lourival Marin Mendes.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Lavras, 2017.

Bibliografia.

1. Tratamento químico. 2. Resíduos-lignocelulósicos. 3. Filmes  
nanoestruturados. I. Tonoli, Gustavo Henrique Denzin. II. Martins,  
Maria Alice. III. Mendes, Lourival Marin. IV. Título.

**BÁRBARA MARIA RIBEIRO GUIMARÃES DE OLIVEIRA**

**FILMES NANOESTRUTURADOS DESENVOLVIDOS A PARTIR DE  
PSEUDOCAULE DE BANANEIRA E CASCA DE CAFÉ**

***NANOESTRUTURED FILMS DEVELOPED FROM PSEUDOSTEM OF BANANA  
AND COFFEE HUSK***

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Biomateriais, área de concentração em Compósitos e Nanocompósitos Lignocelulósicos, para a obtenção do título de Doutor.

APROVADA em 10 de março de 2017.

Prof. Dr. Lourival Marin Mendes	UFLA
Prof. Dr. Mário Guimarães Júnior	CEFET-MG
Prof. Dr. Saulo Rocha Ferreira	UFLA
Prof. Dr. Tiago José Pires de Oliveira	UFLA

Prof. Dr. Gustavo Henrique Denzin Tonoli  
Orientador

Dra. Maria Alice Martins  
Prof. Dr. Lourival Marin Mendes  
Coorientadores

**LAVRAS - MG**

**2017**

*Ao meu amado esposo e companheiro Ellison Rosário de Oliveira.  
Ao meu filho Samuell Guimarães Carvalho, razão da minha vida.  
Aos meus queridos pais, pelo incentivo em todos os níveis, por me proporcionarem  
toda base para que eu pudesse chegar até aqui!*

***Dedico***

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, a Deus, que me proporcionou o dom da vida, que me guia e orienta todos os passos da minha caminhada.

Ao meu filho Samuell, que sempre foi a inspiração da minha vida, quem me ensinou desde cedo o que é amor.

Ao meu marido por toda paciência e ajuda em todo decorrer do meu doutorado.

Aos meus pais, José Benedito e Maria das Graças, que me apoiaram, não medindo esforços para me ajudar.

Aos meus irmãos, José Benedito e Sarah Maria, por toda amizade e aconselhamentos.

A todos os meus amigos e colegas de trabalho que conquistei nesta jornada.

À Universidade Federal de Lavras e ao Departamento de Engenharia de Biomateriais.

À Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa Instrumentação) de São Carlos/SP, pela infraestrutura utilizada nos experimentos.

Ao CNPq, à CAPES e à FAPEMIG, pelo apoio financeiro.

Ao professor Gustavo Henrique Denzin Tonoli, pela orientação e confiança depositada em mim.

Aos meus coorientadores, professora Maria Alice Martins por toda disponibilidade e ajuda, ao professor Lourival Marin Mendes por todo ensinamento.

Ao professor Saulo Rocha Ferreira, que foi sempre solícito.

Enfim, agradeço a todos que, de alguma forma, contribuíram para realização deste trabalho.

*“A persistência é o caminho do êxito”.*

**Charles Chaplin**

## RESUMO GERAL

O objetivo deste trabalho foi avaliar as características físicas, mecânicas e óticas dos filmes nanoestruturados obtidos dos resíduos da pós-colheita da banana (pseudocaule) e do cafeeiro (casca de café). Foi utilizada, também, para fins comparativos, a polpa comercial de eucalipto previamente tratada por meio de processos industriais de polpação e branqueamento. Para tanto, as fibras de pseudocaule de bananeira e casca de café passaram por pré-tratamentos químicos (alcalino e branqueamento/alcalino), para a remoção dos constituintes não celulósicos presentes em suas estruturas, visando à produção de nanofibrilas celulósicas para posterior formação de filmes nanoestruturados. As fibras de pseudocaule de bananeira e da casca de café pré-tratadas quimicamente foram transformadas em nanofibrilas de celulose, por meio do processo mecânico de desfibrilação, utilizando o *grinder Super Masscolloider Masuko*, sendo avaliadas diferentes passagens (20 e 40). As nanofibrilas foram caracterizadas, por meio das análises de microscopia eletrônica (MEV/FEG), cristalinidade (DRX) e estabilidade térmica (TG/DTG). Os pré-tratamentos químicos foram efetivos na retirada dos componentes amorfos das fibras, aumentando densidade básica, estabilidade térmica e cristalinidade, permitindo a obtenção de nanofibrilas de celulose a partir desses materiais pré-tratados. O aumento do número de passagens (de 20 para 40) pelo *grinder* levou à diminuição das dimensões das nanofibrilas, com diminuição do índice de cristalinidade, para as nanofibrilas de pseudocaule de bananeira e aumento do índice de cristalinidade, para as nanofibrilas de casca de café e de polpa comercial de eucalipto. A estabilidade térmica foi pouco alterada pelo aumento do número de passagens pelo *grinder*. Em relação aos filmes nanoestruturados, o aumento do número de passagens pelo *grinder* promoveu a diminuição da espessura, absorção de água, solubilidade e permeabilidade ao vapor de água, levando ao aumento da densidade aparente, resistência à tração e ao módulo de elasticidade dos filmes. Os filmes de pseudocaule de bananeira apresentaram maiores valores de resistência à tração e densidade aparente, quando comparados aos filmes de casca de café e polpa comercial de eucalipto, entretanto apresentaram alta umidade e solubilidade. Enquanto os filmes de casca de café apresentaram uma baixa densidade aparente, alta absorção de água e permeabilidade ao vapor de água, com baixa resistência à tração e módulo de elasticidade sendo justificado pela sua estrutura pouco compactada em relação aos demais filmes. Os filmes produzidos, a partir do pseudocaule de bananeira, foram os mais afetados pelo processo de degradação em solo em decorrência do seu elevado conteúdo de umidade, em relação aos filmes de casca de café e polpa comercial de eucalipto, apresentando perda de massa de, aproximadamente, 40% em 18 semanas de inoculação em solo. Os resultados demonstram eficácia dos pré-tratamentos químicos como procedimento, para a produção de nanofibrilas de celulose, demonstrando que é possível o reaproveitamento dos resíduos das pós-colheita da banana e café na geração de filmes nanoestruturados.

**Palavras-chave:** tratamento químico, resíduos-lignocelulósicos, filmes nanoestruturados.



## ABSTRACT

The objective of this work was to evaluate the physical, mechanical and optical characteristics of the nanostructured films obtained from post-harvest residues of banana (pseudocaule) and coffee (coffee husk). It was also used, for comparative purposes, the commercial pulp of eucalyptus previously treated through industrial processes of pulping and bleaching. In order to do so, the banana pseudocaule and coffee husk fibers underwent chemical pre-treatments (alkaline and bleaching / Alkaline) to remove the non-cellulosic constituents present in their structures, aiming at the production of cellulosic nanofibrils for later nanostructured films. The chemically pretreated banana pseudocaule and coffee bark fibers were transformed into cellulose nanofibrils using the mechanical defibrillation method using the Super Masscolloider Masuko grinder. Different passages (20 and 40) were evaluated. Nanofibrils were characterized by electron microscopy (SEM / FEG), crystallinity (XRD) and thermal stability (TG / DTG). The chemical pre-treatments were effective in the removal of the amorphous components of the fibers, increasing basic density, thermal stability and crystallinity, allowing the preparation of cellulose nanofibrils from these pretreated materials. The increase in the number of passages (from 20 to 40) by the grinder led to a decrease in the size of nanofibrils, with a decrease in the crystallinity index for banana pseudocaule nanofibrils and an increase in the crystallinity index for coffee bark nanofibrils and Commercial pulp of eucalyptus. The thermal stability was little altered by the increase in the number of passes through the grinder. In relation to the nanostructured films, the increase in the number of passes through the grinder promoted a decrease in the thickness, water absorption, solubility and water vapor permeability, leading to an increase in the apparent density, tensile strength and modulus of elasticity of the films. The banana pseudocaule films had higher values of tensile strength and apparent density when compared to the films of coffee husk and commercial eucalyptus pulp, but they presented high humidity and solubility. While the coffee husk films had a low apparent density, high water absorption and water vapor permeability, with low tensile strength and modulus of elasticity being justified by their poorly compacted structure in relation to the other films. The films produced from the pseudocaule of banana were the most affected by the soil degradation process due to its high moisture content in relation to the coffee husk and commercial eucalypt pulp films, presenting a mass loss of approximately 40% in 18 Weeks of soil inoculation. The results demonstrate the effectiveness of chemical pre-treatments as a procedure for the production of cellulose nanofibrils, demonstrating that it is possible to reuse the post-harvest residues of banana and coffee in the generation of nanostructured films.

Keywords: chemical treatment, residues-lignocellulosic, nanostructured films

## SUMÁRIO

	<b>PRIMEIRA PARTE.....</b>	<b>11</b>
<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>11</b>
<b>2</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO .....</b>	<b>14</b>
<b>2.1</b>	<b>Fibras e nanofibras lignocelulósicas e métodos de obtenção das nanoestruturas .....</b>	<b>14</b>
<b>2.2</b>	<b>Pré-tratamento das fibras lignocelulósicas .....</b>	<b>17</b>
<b>2.3</b>	<b>Intumescimento da celulose.....</b>	<b>23</b>
<b>2.4</b>	<b>Cultura da banana e importância econômica .....</b>	<b>24</b>
<b>2.4.1</b>	<b>Resíduos do cultivo.....</b>	<b>24</b>
<b>2.4.2</b>	<b>Nanoestruturas de celulose da bananeira .....</b>	<b>27</b>
<b>2.5</b>	<b>Cultura do café e importância econômica.....</b>	<b>30</b>
<b>2.5.1</b>	<b>Resíduos do cultivo.....</b>	<b>31</b>
<b>2.5.2</b>	<b>Nanoestruturas de celulose de café .....</b>	<b>33</b>
<b>2.6</b>	<b>Cultura do eucalipto e importância econômica .....</b>	<b>33</b>
<b>2.6.1</b>	<b>Nanoestruturas de celulose de polpa Kraft de eucalipto .....</b>	<b>35</b>
<b>2.7</b>	<b>Aplicações das nanofibrilas de celulose.....</b>	<b>36</b>
<b>3</b>	<b>COMENTÁRIOS FINAIS SOBRE A REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>38</b>
<b>4</b>	<b>CONCLUSÃO DA TESE .....</b>	<b>39</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>41</b>
	<b>SEGUNDA PARTE – ARTIGOS .....</b>	<b>57</b>
	<b>ARTIGO 1 - EFEITO DOS PRÉ-TRATAMENTOS QUÍMICOS NAS FIBRAS DE PSEUDOCAULE DE BANANEIRA E CASCA DE CAFÉ VISANDO À PRODUÇÃO DE NANOFIBRILAS DE CELULOSE.....</b>	<b>57</b>
<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>63</b>
<b>2</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>64</b>
<b>2.1</b>	<b>Matérias-primas .....</b>	<b>64</b>
<b>2.2</b>	<b>Tratamento alcalino .....</b>	<b>65</b>
<b>2.3</b>	<b>Branqueamento e tratamento alcalino .....</b>	<b>65</b>
<b>2.4</b>	<b>Obtenção das nanofibrilas de celulose.....</b>	<b>65</b>
<b>2.5</b>	<b>Caracterização das fibras .....</b>	<b>66</b>
<b>2.5.1</b>	<b>Rendimento e caracterização morfológica .....</b>	<b>66</b>
<b>2.5.2</b>	<b>Caracterização física e química.....</b>	<b>66</b>
<b>2.5.3</b>	<b>Estabilidade térmica.....</b>	<b>67</b>
<b>2.5.4</b>	<b>Índice de cristalinidade e tamanho dos cristalitos.....</b>	<b>67</b>
<b>2.5.5</b>	<b>Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....</b>	<b>68</b>
<b>2.5.6</b>	<b>Caracterização das dimensões das fibras das nanofibrilas .....</b>	<b>68</b>
<b>3</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>69</b>
<b>3.1</b>	<b>Caracterização das fibras .....</b>	<b>69</b>
<b>3.1.1</b>	<b>Rendimento .....</b>	<b>69</b>
<b>3.1.2</b>	<b>Caracterização morfológica das fibras.....</b>	<b>70</b>
<b>3.1.3</b>	<b>Caracterização física .....</b>	<b>72</b>
<b>3.1.4</b>	<b>Caracterização química .....</b>	<b>73</b>
<b>3.1.5</b>	<b>Estabilidade térmica.....</b>	<b>75</b>
<b>3.1.6</b>	<b>Difração de raios-X (DRX) .....</b>	<b>79</b>
<b>3.1.7</b>	<b>Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....</b>	<b>83</b>

3.2	Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV/FEG).....	86
3.3	Difração de raios-X (DRX) das nanofibrilas de celulose .....	89
3.4	Análise térmica (TGA/DTG) das nanofibrilas de celulose .....	92
4	CONCLUSÃO .....	95
	REFERÊNCIAS .....	97
	<b>ARTIGO 2 - FILMES NANOESTRUTUTADOS DESENVOLVIDOS A PARTIR DE RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS DA AGROINDÚSTRIA DA BANANA E DO CAFÉ .....</b>	<b>106</b>
1	INTRODUÇÃO .....	109
2	MATERIAL E MÉTODOS.....	111
2.1	Matéria-prima e tratamento químico.....	111
2.2	Obtenção das nanofibrilas de celulose e produção dos filmes nanoestruturados.....	112
2.3	Avaliação das fibras e das nanofibrilas .....	113
2.3.1	Caracterização das dimensões e disposição das fibras e nanofibrilas .....	113
2.4	Avaliação das propriedades dos filmes nanoestruturados .....	114
2.4.1	Avaliação da opacidade.....	114
2.4.2	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....	114
2.4.3	Análise da superfície - Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	114
2.4.4	Propriedades físicas.....	114
2.4.4.1	Espessura.....	114
2.4.4.2	Gramatura .....	115
2.4.4.3	Densidade aparente .....	115
2.4.4.4	Umidade .....	115
2.4.4.5	Absorção de água após 24 h de imersão .....	115
2.4.4.6	Solubilidade após 24 h de imersão em água.....	115
2.4.4.7	Permeabilidade ao vapor de água.....	116
2.4.5	Propriedades mecânicas dos filmes.....	117
2.4.6	Avaliação da biodegradabilidade.....	118
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	118
3.1	Aspecto visual .....	118
3.2	Efeito do número de passagens pelo grinder no diâmetro das fibras e nanofibrilas e opacidade dos filmes nanoestruturados.....	119
3.3	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....	123
3.4	Avaliação do processo de desfibrilação na superfície do filme .....	125
3.5	Avaliação das propriedades físicas .....	128
3.5.1	Espessura, gramatura e densidade aparente .....	128
3.5.2	Umidade e absorção de água .....	130
3.5.3	Solubilidade e permeabilidade ao vapor de água (PVA) .....	131
3.6	Propriedades mecânicas.....	133
3.7	Biodegradabilidade .....	135
4	CONCLUSÃO .....	139
	REFERÊNCIAS .....	141

## PRIMEIRA PARTE

### 1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda por produtos com menor impacto ambiental tem estimulado novos estudos em relação ao uso de matérias-primas biodegradáveis. Dentre essas matérias-primas, a celulose se destaca como um material renovável, biodegradável, de baixo custo e com excelentes propriedades mecânicas, não tóxicas, o que a qualifica como um material altamente promissor para a substituição de polímeros não totalmente recicláveis e não biodegradáveis (LI; MASCHERONI; PIERGIOVANNI, 2015; TKACHEVA et al., 2013).

Os polímeros biodegradáveis ou polímeros verdes constituem um campo de pesquisa em crescimento e foram desenvolvidos para serem utilizados na indústria de embalagens, no setor agrícola e de liberação de fármacos (MOHANTY; MISRA; DRZAL, 2002; PANYAM; LABHASETWAR, 2012) pelo seu baixo custo e abundância (SUEIRO et al. 2016). Esses biomateriais podem ser classificados, de acordo com a origem, modo de degradação e em relação ao impacto causado no ambiente pela sua síntese ou pela sua degradação. Os biopolímeros são polímeros ou copolímeros produzidos a partir de matérias-primas de fontes renováveis, como: milho, cana-de-açúcar, celulose, quitina, e outras (ABNT, 2008). Enquanto os polímeros biodegradáveis são polímeros cuja degradação resulta da ação de microrganismos como fungos, bactérias e algas (ASTM D6400-04 - Standard Specification for Compostable Plastics) e, dependendo das condições de biodegradação, podem ser degradados em semanas ou meses (MOHANTY et al., 2005).

A utilização da celulose em escala micrométrica na área de polímeros vem se destacando pela sua ampla aplicabilidade, como, por exemplo, na área de compósitos (MOON et al., 2011) e, também, pelas suas propriedades intrínsecas, como a elevada área de superfície, baixa densidade e morfologia única (SOUZA et al., 2010). Além disso, pela possibilidade de utilização de matérias-primas renováveis e biodegradáveis, em substituição às fibras sintéticas, com excelentes propriedades mecânicas e vantagens econômicas, ambientais e ecológicas (EICHHORN et al., 2010).

Um dos produtos que pode ser obtido a partir da celulose é denominado celulose nanofibrilada. Outros termos genéricos como celulose nanofibrilar (AHOLA; OSTERBERG;

LAINE, 2008; STENSTAD et al., 2008), nanofibras de celulose (ABE; IWAMOTO; YANO, 2007) e celulose microfibrilada (HENRIKSSON, 2008; PATIL; NETRAVALI, 2016) são também utilizados, para descrever nanoestruturas de celulose com pelo menos uma de suas dimensões, em escala nanométrica, com diâmetros inferiores a 100 nm e comprimentos de vários micrômetros (SEHAQUI et al., 2011; SYVERUD et al., 2011), em que alternam domínios cristalinos e amorfos (BRINCHI et al., 2013); geralmente produzida por delaminação da fibra por meio de pressão mecânica antes e/ou após tratamento químico ou enzimático (KLEMM et al., 2011).

A produção de nanofibrilas de celulose inicia-se, geralmente, com o emprego de pré-tratamentos que visam à remoção dos constituintes não celulósicos (lignina e hemicelulose), em que os métodos utilizados são: tratamentos químicos (alcalinos, branqueamento) (SILVA, 2009), físicos (hidrotérmicos, ultrassom) (AITA; SALVI; WALKER, 2011) e físico-químicos (explosão a vapor) (ZHAO; ZHANG; LIU, 2012), com posterior isolamento do material celulósico em nanofibrilas de celulose (MOON et al., 2011).

Para a geração dessas nanoestruturas, são utilizados diferentes processos tais como: mecânicos, químicos, físicos e biológicos (FRONE et al., 2011). Segundo Abe et al. (2007), dentre os tratamentos, utilizados na geração das nanofibrilas, os tratamentos mecânicos são os mais empregados, destacando a homogeneização de alta pressão (TURBAK; SYNDER; SANDBERG, 1983; SYVERUD; STENIUS, 2009; DAVOUDPOUR et al., 2015), na qual as fibras são submetidas a rápidas quedas de pressão e elevado cisalhamento e impacto (NAKAGAITO; YANO, 2004), microfluidização (WANG et al. 2016) e desfibrilação mecânica ou micromoagem que é realizada, em um moinho produzindo fibrilação externa, com a retirada das camadas externas e expondo as camadas internas da parece celular (YANO; NAKAGAITO, 2004), e o método *cryocrushing* que consiste no esmagamento da polpa congelada utilizando nitrogênio líquido (CHAKRABORTY; SAIN; KORTSCHOT, 2005). Todos esses processos mecânicos promovem a formação de um gel com elevado teor de água, podendo ser transformado em pó se submetido a um processo de secagem (KOLAKOVIC et al., 2011), com consumo de energia em diferentes níveis (SPENCE et al. 2011).

As nanofibrilas de celulose são muito utilizadas, para reforço de compósitos como revestimentos e, na produção de filmes, pelas excelentes propriedades físicas e mecânicas

aliadas à sua baixa densidade (WANG; SAIN, 2007). Uma das aplicações também promissoras das nanofibrilas de celulose está na incorporação em papéis (KOSE; YAMAGUCHI; OKAYAMA, 2015; POTULSKI et al., 2014; TAIPALE et al., 2010), na produção de embalagens (GUIMARÃES et al., 2016; PATIL; ENETRAVALI, 2016; LAVOINE; DESLOGES; BRAS, 2014), produção de filmes (BUFALINO et al., 2015; BUFALINO et al., 2014), reforço em matrizes poliméricas (LU; WANG; DRZAL, 2008; OKUBOA; FUJIIA; THOSTENSON, 2009), entre outras.

De acordo com a literatura, um dos materiais mais estudados na produção das nanofibrilas de celulose é a polpa Kraft oriunda de madeiras de coníferas e folhosas (SPENCE et al., 2010, SYVERUD; STENIUS, 2009; VIANA, 2013). Entretanto, para o isolamento desses materiais, visando à produção de nanofibrilas de celulose, é exigido um elevado investimento inicial, para a exploração das florestas, e grande quantidade de reagentes químicos que encarece o processo, além do tempo para a renovação de uma nova árvore que é alto (TKACHEVA et al., 2013). Isso gerou a necessidade da busca por novas alternativas para a obtenção de celulose de fácil reposição. Como exemplo de algumas fontes lignocelulósicas com potencial na geração de nanoestruturas tem sido reportado em literatura a palma (HASSAN et al., 2015), bagaço de cana-de-açúcar (SEYED et al., 2014), bambu (ZHANG et al., 2012; NGUYEN et al., 2013), palha do milho (SHAOLIANG et al., 2016), pseudocaule da bananeira (VELÁSQUEZ-COCK et al., 2016b), algodão e sisal (LUDUEÑA et al., 2013), casca de arroz (HASSAN et al., 2012), dentre outras fibras.

Geralmente, essas matérias-primas contêm menores teores de lignina, em relação à madeira (MARQUES et al., 2010), apresentando, desta forma, facilidade das nanofibrilas se separarem da parede primária, demandando, assim, menor consumo de energia, durante a etapa de fibrilação (DUFRESNE et al., 1997), além de apresentarem ciclos de crescimento mais curto, sendo renovadas anualmente. Essas características conferem a essas matérias-primas um grande potencial anual em celulose (TARRÉS et al., 2017).

Em virtude do Brasil se destacar na produção agrícola, sua agroindústria também é geradora de uma grande quantidade de subprodutos, entre eles o pseudocaule da bananeira e casca de café, que são subprodutos de elevada disponibilidade. O Brasil se destaca como um dos maiores produtores mundiais de banana, com uma produção de sete milhões de toneladas, ocupando o quinto lugar no ranking mundial de produção (IBGE, 2013). A Índia lidera a

produção de banana, no ranking mundial, sendo responsável por 28,1%, em segundo lugar a China com 10,1%, seguida pelas Filipinas com 8,6% e Equador com 7% (IBGE, 2013). Segundo Souza (2008), a cada tonelada de fruto de banana são produzidas dez toneladas de resíduos.

Outra cultura que se destaca no Brasil é o café, conferindo ao Brasil a condição de maior produtor e exportador, com uma produção de 43,24 milhões de sacas de 60 kg de café beneficiado, em 2015, destacando o estado de Minas Gerais como maior produtor (MAPA, 2016). Durante o processamento de café, é gerada uma grande quantidade de resíduos e, dependendo do método de processamento, essa quantidade varia de 30 a 50% do peso total de café produzido (OLIVEIRA; FRANCA, 2015), sendo a casca de café e a polpa os resíduos sólidos mais produzidos (ADAMS; DOUGAN, 1981).

A utilização desses resíduos, neste estudo, é justificada pela elevada quantidade lançada desses materiais, no ambiente anualmente, aliada à carência de estudos, principalmente, quanto à utilização dos resíduos de casca de café na geração de nanoestruturas. Neste sentido, o objetivo principal deste trabalho foi produzir e caracterizar filmes nanoestruturados, a partir de nanofibrilas de celulose de pseudocaule de bananeira e casca de café, obtidas por meio do processo de desfibrilação mecânica.

## **2 REFERENCIAL TEÓRICO**

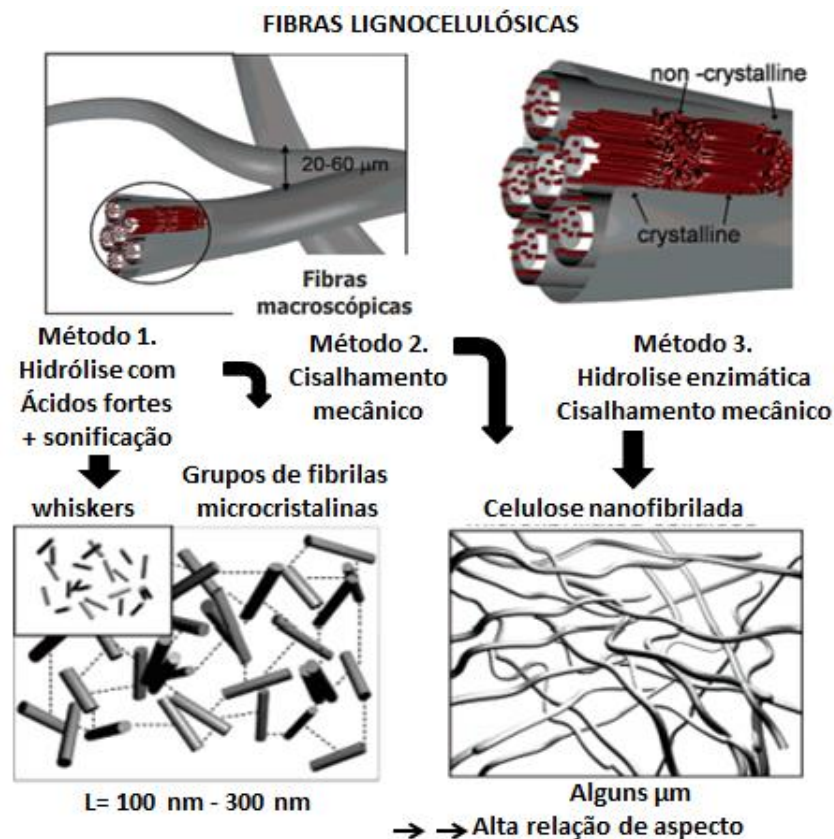
### **2.1 Fibras e nanofibras lignocelulósicas e métodos de obtenção das nanoestruturas**

A busca por matérias-primas renováveis e biodegradáveis tem despertado interesse mundial. Dentre esses materiais, as fibras lignocelulósicas se destacam pelas suas vantagens como baixa densidade, baixo custo, excelente resistência a solventes e à temperatura, sendo atóxicas e não abrasivas, podendo ser facilmente modificadas por agentes químicos (DAHLKE et al., 1998). Essas características tornam as fibras vegetais materiais tecnologicamente interessantes, em diversas aplicações, desde a área têxtil até reforços para matrizes (SILVA et al., 2009). São constituídas, principalmente, de celulose 35-50%, hemicelulose 20-35%, hemicelulose e lignina 10-25% e uma pequena quantidade de cinzas e extrativos (SANTOS et al., 2012). Apresentam, também, outros constituintes, como pectinas,

carboidratos simples, terpenos, alcaloides, saponinas, polifenólicos, gomas, resinas, gorduras e graxas, entre outros (ARAÚJO; WALDMAN; DE PAOLI, 2008), podendo variar, conforme as espécies ou dentro da mesma espécie, em razão da influência do ambiente. A célula vegetal é composta majoritariamente por cadeias de celulose, as quais se agrupam e formam as micelas. Essas se agrupam e formam as microfibrilas, intercaladas por lignina e hemicelulose, formando, dessa forma, as microfibrilas de celulose (D'ALMEIDA, 1988; SANTOS et al., 2012).

Das fibras lignocelulósicas podem ser obtidas as nanofibrilas de celulose que, em termos tecnológicos, é considerada uma estrutura secundária e artificial, apresentando diâmetros inferiores a 100 nm e comprimentos de vários micrômetros (STELTE; SANADI, 2009; SYVERUD et al., 2011), conforme pode ser observado na Figura 1.

Figura 1 - Visualização dos diferentes métodos de obtenção das nanofibrilas de celulose a partir de fibras lignocelulósicas.



Fonte: Pääko et al. (2007).



Segundo Frone, Panaitescu e Donescu (2011), essas nanoestruturas podem ser obtidas por diferentes processos, tais como: mecânicos, químicos, físicos e biológicos. Dependendo do método de obtenção, as nanofibras de celulose podem ser denominadas: nanocristais, *nanowhiskers*, celulose microfibrilada (CMF) e nanofibrilas de celulose (CNF) (NYSTROM et al., 2010).

No processo mecânico de desfibrilação, são produzidas nanofibrilas com dimensões de 10-100 nm (GARDNER et al., 2008) e, nesse processo, grande parte da fase amorfa é mantida. Esse processo pode produzir nanofibrilas de celulose, por meio de diferentes métodos, tais como: métodos mecânicos de homogeneização, microfluidização, *cryocrushing* e micromoagem (desfibrilação) cada um com suas vantagens e desvantagens (SPENCE et al., 2010).

O processo de homogeneização consiste na passagem de uma suspensão de fibras de celulose, por meio de um homogeneizador, sob alta pressão e temperatura em torno de 65°C (ALCALÁ et. al., 2013); já, no processo de microfluidização, a produção de nanofibrilas ocorre pela força de cisalhamento. Essa etapa promove a redução do tamanho da gota, em duas câmaras de pressão, que fornecem dois estágios de ruptura, com dois jatos em direção opostas, o que promove a colisão das gotas em fluxo laminar (LEE; NORTON, 2013). Enquanto o método *cryocrushing* (maceração em baixíssima temperatura) consiste no esmagamento da polpa congelada, utilizando nitrogênio líquido (CHAKRABORTY; SAIN; KORTSCHOT, 2005).

No processo de micromoagem, a desfibrilação é feita por um moinho que produz a fibrilação externa das fibras, descascando as camadas externas da parede celular e expondo as camadas mais internas (YANO; NAKAGAITO, 2004). Esse fenômeno ocorre, porque as fibras de celulose são forçadas, por meio de uma abertura entre um disco de pedra rotativo e um disco de pedra estático, que gera forças de cisalhamento que quebram as ligações de hidrogênio (SIRÓ; PLACKETT, 2010). Esses discos, em contato com as fibras com auxílio dos sulcos de pressão emitidos pelo moinho, geram a desintegração em subcomponentes estruturais (YANO; NAKAGAITO, 2004; SPENCE et al., 2010). São encontrados em literatura vários trabalhos a respeito da produção e utilização da nanofibrilas de celulose, destacando-se Potulski et al. (2016), que utilizaram polpa Kraft de *Pinus* para a preparação de nanofibrilas. Guimarães Junior et al. (2015a) incorporaram nanofibrilas de bambu como

agente de reforço em matriz de amido e álcool polivinílico. Bufalino et al. (2014) utilizaram resíduos da Amazônia, para a produção de nanofibrilas, visando à produção de *nanopaper*. Por fim, Tonoli et al. (2012) avaliaram as propriedades da celulose micro e nanofibras de polpa Kraft de eucalipto.

Apesar do alto consumo de energia, o processo mecânico de desfibrilação apresenta-se como alternativa limpa, quando comparado ao processo de produção química (SPENCE et al., 2011), visto que a utilização de produtos pouco agridem o ambiente.

O termo *whiskers* para celulose refere-se às características de alta cristalinidade com remoção da fase amorfa, com extração via hidrólise ácida, de forma alongada, rígida e fina (PAAKKO et al., 2007; HUBBE et al., 2008; GARDNER et al., 2008).

Os *whiskers* são usados, para designar nanopartículas alongadas, contendo apenas áreas cristalinas, podem ser também considerados agulhas cristalinas. Essas estruturas são, ainda, denominadas: “*rod-like cellulose microcrystal*”, “*nanorods*” e “*celulose nanocrystals*” (HUBBE et al., 2008). Enquanto a designação de “nanofibrilas” deve ser usada, para designar longas nanoestruturas flexíveis, constituídas de sequências alternadas de regiões cristalinas e amorfas (FAVIER, 1995).

Nanofibras de celulose, por eletrofiação, podem ser obtidas, a partir de soluções de celulose em solventes, submetidas a um forte campo eletrostático, sendo possível obter nano e microfibras com diâmetros variando de 50 a 500 nm (HUBBE et al., 2008; GARDNER et al., 2008).

A celulose bacteriana é um material nanométrico que deriva da síntese de celulose por bactérias do gênero *Acetobacter*, formando uma rede de fibrilas de celulose com diâmetro de 2-4 nm (GARDNER et al., 2008).

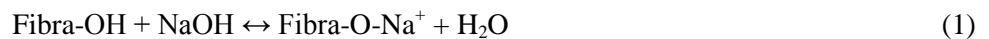
No entanto, para a geração dessas nanoestruturas, as fibras lignocelulósicas necessitam passar por diversos processos de pré-tratamentos. Esses pré-tratamentos podem ser mecânicos (como refinamento e esmagamento), biológicos (enzimáticos) ou químicos (alcalino, mercerização) (BRINCHI et al., 2013).

## **2.2 Pré-tratamento das fibras lignocelulósicas**

O processo de isolamento das nanofibrilas, a partir de matérias-primas celulósicas, pode consistir em várias etapas, tendo início com o pré-tratamento da fibra, que envolve o processo de mercerização e/ou branqueamento. Visa, deste modo, à remoção dos constituintes não celulósicos, passando pela hidrólise, centrifugação, neutralização por diálise e podendo chegar à filtração da suspensão de nanofibras obtida (SILVA et al., 2009).

Em homenagem ao seu inventor John Mercer, o processo de tratamento da celulose com solução alcalina com concentração variando de 12 a 20% é chamado de mercerização (IPT, 1998; SJÖSTRÖM, 1981). O processo de mercerização da celulose é composto pelas seguintes etapas: agitação da amostra de celulose em solução básica (NaOH, KOH ou LiOH) com concentração superior a 12%, lavagem com água, para a remoção da base utilizada e secagem da celulose tratada (GILBERT, 1994).

As fibras tratadas, em determinadas concentrações de soluções alcalinas, têm seu diâmetro reduzido, pois a estrutura química da celulose da fibra muda parcialmente de celulose I para celulose II, dependendo das condições do processo (GOMES et al., 2007). A ação dos compostos alcalinos ocorre por meio da desestruturação dos complexos lignocelulósicos, solubilizando a hemicelulose e aumentando a cristalinidade da fibra, em consequência da remoção de substâncias amorfas como a lignina (BECKERMANN; PICKERING, 2008; PEREIRA FILHO et al., 2003). A reação é a que segue:

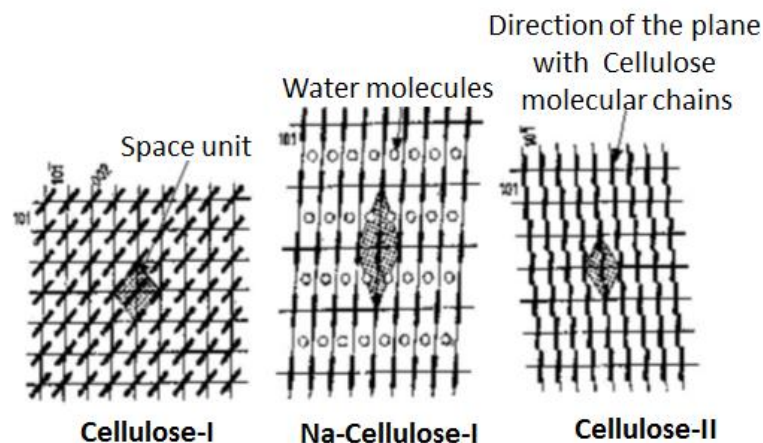


Assim, a mercerização é considerada como um importante tratamento, uma vez que pode ser utilizada para aumentar propriedades da celulose, como reatividade química, estabilidade dimensional, tração, rugosidade, dentre outras (KIM; LEE; YOON, 2006; SAMEI et al., 2008). A extensão com que ocorrem essas mudanças depende do tempo de tratamento, temperatura, concentração do NaOH, grau de polimerização e fonte de celulose utilizada (SAMEI et al., 2008).

Segundo Fengel e Wegener (1983), o efeito do tratamento alcalino, em uma fibra de celulose, é uma reação de inchamento, durante a qual a estrutura cristalina natural da celulose relaxa, na qual a concentração e o tipo de base alcalina (KOH, NaOH ou LiOH) influenciam no grau de inchaço e, portanto, no grau de transformação da estrutura em celulose-II. Estudos

demonstraram que  $\text{Na}^+$  tem um diâmetro capaz de esticar os menores poros entre os planos da rede e penetrar neles. O tratamento com  $\text{NaOH}$  leva a uma quantidade maior de inchaço da celulose, ocasionando a formação de uma nova estrutura (reticulado) da celulose- $\text{Na}$ , uma estrutura com distâncias relativamente grandes entre as moléculas de celulose, sendo esses espaços preenchidos com água. Nessas estruturas, os grupos  $\text{OH}$  da celulose são transformados em grupos  $\text{ONa}$ , aumentando as dimensões da molécula. O enxágue subsequente com água removerá os íons  $\text{Na}^+$  ligados e converterá a celulose cristalina, em uma nova estrutura, ou seja, celulose II, que é termodinamicamente mais estável que a celulose I (WEYENBERG et al., 2006) (Figura 2).

Figura 2 - Representação esquemática das redes cristalinas de celulose-I, Na- celulose-I e-II de celulose.



Legenda: as linhas em negrito indicam mudança de plano no retículo do cristal de celulose. A área assinalada, no meio dos retículos, representa a unidade espacial. Na estrutura alargada da Na-celulose-I, as moléculas de água preenchem os espaços intermediários, causando aumento entre as moléculas de celulose.  
Fonte: Fengel e Wegene (1983) e Weyenberg et al. (2006).

Dependendo das condições, a fibra pode conter alguns traços de resíduos, como a hemicelulose e a lignina. Para contornar esse problema, outro tratamento utilizado, em indústrias de papel e celulose, é o branqueamento. Ao se aplicar peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) à fibra, há a eliminação de componentes que conferem a cor natural (grupos cromóforos) (BECKERMANN; PICKERING, 2008; GHALI et al., 2008; ZULUAGA et al., 2009).

Outro processo químico é a oxidação das fibras lignocelulósicas, utilizando um sistema reacional, constituído por 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO), brometo de sódio (NaBr) e hipoclorito de sódio (NaClO). Tem como objetivo oxidar seletivamente o carbono 6 (C6) dos grupos hidroxilos primários da celulose em meio aquoso e incorporar grupos funcionais carboxílicos e grupos aldeídos com carga iônica. Gera repulsões eletrostáticas fortes entre as fibrilas, o que promove a separação das fibras (SAITO; ISOGAI, 2004). Segundo Besbes, Vilar e Boufi (2011), esse processo pode apresentar uma eficiência que varia de 40% a 70%.

Além desses pré-tratamentos químicos, podem ser citados também os pré-tratamentos físico (hidrotérmico, ultrassom) e físico-químico (explosão a vapor). O pré-tratamento hidrotérmico promove mudanças estruturais na lignina e na celulose, ocasionando a solubilização da hemicelulose (GARROTE; DOMÍNGUEZ; PARAJO, 1999; PU et al., 2013). O ácido acético formado, a partir da desacetilação parcial da fração hemicelulósica, atua como catalisador da reação da hidrólise da fibra promovendo a despolimerização da hemicelulose (processo autocatalítico). Ocorre em temperaturas, na faixa entre 180-220 °C e, em curtos períodos de reação, nos quais o grau de polimerização da celulose e o teor de lignina podem diminuir (ALLEN et al., 2001).

A explosão a vapor é um tratamento físico-químico que é empregado visando à modificação química e física de fibras lignocelulósicas (ZHAO; ZHANG; LIU, 2012). Nesse tratamento, as fibras são submetidas ao vapor em alta pressão, por um curto período de tempo, seguidas de despressurização (explosão), promovendo a hidrólise da hemicelulose e aumentando, conseqüentemente, a acessibilidade das microfibrilas de celulose. Como resultado, a celulose é parcialmente solubilizada e posteriormente redistribuída pela superfície das fibras (OLIVEIRA et al., 2013).

Contudo o tratamento enzimático tem ganhado destaque, nos últimos anos, pois permite condições de hidrólise mais leves em comparação com a hidrólise ácida. Fato esse conferido pela não utilização de solventes ou reagentes químicos, assim, a hidrólise enzimática pode ser considerada como um processo sustentável ambientalmente que pode, potencialmente, reduzir os custos operacionais e melhorar a eficiência (MEYABADI; DADASHIAN, 2012; TIBOLLA et al., 2014; YU; LOU; WU, 2008). Nessa técnica, as enzimas atuam, nas regiões amorfas das fibras lignocelulósicas, que possuem menor

densidade e maior área de contato, promovendo, desta forma, a clivagem hidrolítica das ligações  $\beta$ -1-4 que estão localizadas entre as unidades de glicose, sendo utilizada a xilanase que são enzimas hidrolíticas que atuam na hemicelulose das fibras (PÄÄKKO et al., 2007).

Existem também outros pré-tratamentos químicos como, por exemplo, a moagem, hidrólise ácida, organossolve, biodegradação fúngica, além da combinação de tratamentos químicos, físicos e biológicos (TALEBNIA; KARAKASHEV; ANGELIDAKI, 2014; LEE; HAMID; ZAIN, 2014). A hidrólise ácida é um processo que utiliza ácidos fortes, como HNO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, em altas temperaturas, nas quais os íons H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> atacam ligações inter e intramoleculares entre a celulose, hemicelulose e lignina (LEE; HAMID; ZAIN, 2014), ocasionando a solubilização da hemicelulose (DONOHOE et al., 2008). Enquanto o processo organossolve promove a hidrólise da lignina e hemicelulose (LEE; HAMID; ZAIN, 2014), utilizando, para isso, solventes orgânicos, tais como: álcoois (etanol, metanol, glicerol), éteres, cetonas e fenóis (LEE; HAMID; ZAIN, 2014). A vantagem desse método está na facilidade de recuperação e baixo custo dos solventes orgânicos utilizados (GONÇALVES; RUZENE, 2003). O tratamento biológico utiliza enzimas peroxidases e lacases que degradam a lignina e a hemicelulose, sendo essas enzimas produzidas, geralmente, por fungos da podridão-branca (KUMAR; WYMAN, 2009).

Outro pré-tratamento que também pode ser usado nas fibras é o tratamento quelante com EDTA e branqueamento com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, nos quais o agente quelante é responsável pela remoção dos possíveis íons metálicos, presentes nas fibras, sendo esses responsáveis pela degradação da celulose. A aplicação, logo em seguida do branqueamento nas fibras, juntamente com lavagens, leva à formação de um material com excelentes propriedades físicas (D'ALMEIDA; PAPEL, 1988).

Em literatura é reportado o uso dos diferentes pré-tratamentos químicos, na produção de nanoestruturas, utilizando diferentes matérias-primas e reagentes. Barbash, Yaschenk e Shniruk (2017), ao tratarem as fibras da palha do trigo com organossolventes (isobutanol-H<sub>2</sub>O-KOH-hidrazina), seguidas de tratamento termoquímico com ácido acético e peróxido de hidrogênio, visando à produção de nanofibras, observaram que as propriedades da nanocelulose obtida apresentam grande potencial na aplicação, para a preparação de novos materiais nanocompósitos, por exemplo, para a produção de biocompósitos, que são aplicados em dispositivos eletrônicos, embalagens e construção.

Leite, Zanon e Menegalli (2017) observaram eficiência, quanto ao clareamento e remoção da lignina, após o pré-tratamento alcalino (KOH), seguido do tratamento com uso de quelante (EDTA) e branqueamento (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) de fibras de bagaço e casca de mandioca para a produção de nanofibras de celulose.

Valdebenito et al. (2017) avaliaram o efeito do pré-tratamento de oxidação, mediado por TEMPO (2,2,6,6-tetrametilpiperidín-1-óxido), na produção de nanofibras de celulose, obtida por homogeneizador de alta pressão, em fibras de casca de milho e casca de aveia. Os autores observaram que a oxidação mediada por TEMPO é regioseletiva e ataca os grupos hidróxilos na posição C6 da celulose. Além disso, constataram que quanto maior o teor de celulose maior a oxidação, facilitando o processo de nanofibrilação; O nível de oxidação ou o consumo químico são afetados pela composição química do material.

Segundo Kärner, Elomaa e Kallavus (2016) é possível fibrilar fibras de Aspen utilizando soluções aquosas alcalinas a baixas temperaturas seguidas de um tratamento mecânico. Os autores notaram que foi estabelecida uma forte dependência entre a fibrilação da celulose em relação à temperatura, tempo e concentração alcalina.

Owolabi et al. (2016) estudaram o efeito das diferentes concentrações de peróxido alcalino (baixa concentração 1,5%; 1% p/v H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: NaOH e média concentração 2,5%: 2% p/v H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:NaOH e concentração elevada 5%: 4% p/v H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: NaOH), em uma proporção de sólido para líquido 1:10, durante 60 minutos a uma temperatura de 60°C, em ráquis de palmeira (*Elaeis guineensis*) e observaram maior separação das fibras dos feixes vasculares, juntamente com maior remoção dos constituintes não celulósicos (lignina e hemicelulose) à medida que se aumenta a concentração dos pré-tratamentos.

Chen et al. (2015) utilizaram o pré-tratamento químico combinado com ultrassonografia de alta intensidade, em talo de folha de lótus, na produção de nanofibras de celulose, sendo observada uma extensa remoção de componentes não celulósicos após o pré-tratamento químico.

Segundo Hiasa et al. (2014), o método hidrotérmico é mais eficiente na purificação da celulose, visando à produção de nanofibras de celulose, utilizando fibras de casca de mandarina (*Citrus unshiu*), quando comparado ao processo de múltiplos passos (tratamentos químicos), visto que o tratamento hidrotérmico é realizado em apenas uma etapa enquanto o de múltiplos passos necessita de três etapas.

Abraham et al. (2013) empregaram o pré-tratamento alcalino seguido de explosão a vapor, branqueamento e hidrólise ácida em fibras de coco, visando à produção de nanofibrilas de celulose e notaram uma diminuição no diâmetro das fibras, assim como remoção gradual no teor de lignina e hemicelulose e aumento na cristalinidade de 40% para 93% à medida que se aumentaram os tratamentos nas fibras.

Abraham et al. (2011), objetivando a redução do custo e facilidade, durante o processo de extração das nanofibrilas e durante o processo de hidrólise ácida, associada à explosão a vapor, com o objetivo de ter uma suspensão aquosa de coloide estável, realizaram pré-tratamentos (mercerização e explosão a vapor), seguidos de branqueamento em fibras de banana (pseudocaule), juta (caule) e abacaxi. Observaram que o incremento dos tratamentos químicos promoveu um aumento no teor de celulose e diminuição no teor de hemicelulose e lignina, em que a explosão a vapor, após o processo de mercerização, promoveu desfibrilação e despolimerização juntamente com o isolamento das partículas de celulose cristalina. Verificaram que a explosão a vapor combinada com hidrólise ácida promoveu com sucesso a obtenção de estruturas em escala nanométrica.

### **2.3 Intumescimento da celulose**

O estudo do intumescimento da celulose, nos diversos meios (ácidos, bases, água), é de suma importância, pois representa o passo inicial, para diferentes processos, objetivando aumentar a acessibilidade da celulose. Segundo D' Almeida (1988), as fibras de celulose, quando colocadas em contato com a água e certos solventes orgânicos, sofrem intumescimento (“*swelling*”), pela interação física entre os grupos hidroxila da celulose e os agentes químicos. A extensão do intumescimento da celulose pode ser intercrystalino ou intracrystalino. No primeiro caso, o agente intumescedor penetra nas regiões desordenadas (amorfas) da microfibrila de celulose e nos espaços entre elas. Esse processo promove um aumento da reatividade da celulose, pois leva à diminuição da intensidade das ligações hidrogênio, nas regiões não cristalinas, permitindo a penetração de reagentes na fibra. O caso mais comum de intumescimento intercrystalino é o inchamento da celulose em água, entretanto existem outros exemplos de agentes intumecedores como: metanol, etanol, benzaldeído e nitrobenzeno (D'ALMEIDA, 1988; SJÖSTRÖM, 1981).



No segundo caso, o agente intumescedor penetra nas regiões ordenadas (cristalinas) das microfibrilas. O intumescimento intracristalino pode ser efetuado pelo uso de soluções concentradas de ácidos e bases fortes e de soluções de alguns sais. Na maioria dos casos, ocorrem mudanças drásticas na estrutura cristalina (D'ALMEIDA, 1988; SJÖSTRÖM, 1981). Os pré-tratamentos (alcalinos e branqueamento/alcalino), a serem utilizados no presente trabalho, têm o objetivo de aumentar a acessibilidade da celulose, sendo exemplos desse tipo de intumescimento intracristalino.

## **2.4 Cultura da banana e importância econômica**

A bananeira (*Musa* sp.) é pertencente à divisão Angiospermae (= Magnoliophyta), classe Monocotyledoneae (= Liliopsida), ordem Scitaminae (= Zingiberales) e família Musaceae. É uma das frutas mais cultivadas nos países de clima tropical e seu fruto é um o mais consumido no mundo. O Brasil se destaca como o quinto maior produtor mundial de banana (FAO, 2014), com uma produção, em 2016, de 6,962 milhões de toneladas em uma área plantada de 474054 ha. (IBGE, 2017). Essa produção está distribuída, em todos os Estados da federação, tendo como principais produtores os estados da Bahia, São Paulo, Santa Catarina, Minas Gerais, Pará e Pernambuco (IBGE, 2017).

A produção mineira de banana é de 772,8 mil toneladas, que representa 11,1% da produção brasileira e confere ao estado a quarta posição no ranking nacional. A área destinada à cultura é de 48,9 mil hectares. Minas Gerais apresenta produtividade de 17.279 Kg/ha, que é 17,66% superior ao rendimento médio nacional (14.686 kg/ha) (IBGE, 2017).

### **2.4.1 Resíduos do cultivo**

Durante o ciclo de produção da bananeira, é gerada grande quantidade de resíduos, como pseudocaule, folhas, engaço e ráquis. Segundo Souza (2008), a quantidade de resíduos gerados, a partir dessa cultura, é muito grande, sendo geradas dez toneladas de resíduos para cada tonelada de fruto produzida. De acordo com Soffner (2001), após a colheita da banana, são gerados 8 t/ha de pseudocaule, 4,7 t/ha de folha, 0,7 t/ha de engaço e 0,3 t/ha de botão floral ou coração. A geração do resíduo de pseudocaule se dá, por meio da técnica do

desbaste, a qual consiste no corte do pseudocaule após a colheita dos cachos (INSTITUTO DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS - ITAL, 1985).

O pseudocaule é responsável por três funções fisiológicas na planta como: sustentação, transporte de água e minerais e armazenamento (CHÁVEZ, 2011). Segundo Moreira (1987), o pseudocaule pode chegar a até 8 m de altura, com diâmetro podendo variar de 10 a 50 cm, quando medido a 30 cm do solo, e peso variando de 10 a 100 kg (MOREIRA, 1999). Assim, o pseudocaule destaca-se dentre os resíduos gerados por essa cultura, pela sua alta produção e dificuldade de decomposição no campo. O pseudocaule da bananeira é um produto obtido da pós-colheita da bananeira, sendo produzido em grande escala. Geralmente esse material é descartado, após a colheita do fruto, o que pode render, aproximadamente, um bilhão de toneladas dessa biomassa (FAO, 2014; PADAM et al., 2012), que, se for disposta de maneira incorreta, pode disseminar doenças e poluir fontes de água (SANTA-MARIA et al. 2013).

Estima-se que apenas cerca de 12% do peso da planta são utilizados e que 38% da fração não utilizada é constituída de material fibroso, visto que mais de 90% em peso deste material fibroso está contido no pseudocaule, podendo, assim, ser utilizado como uma fonte potencial para a produção de nanocelulose (GAVIRIA ALVAREZ, 2003).

Esses resíduos devem ser tratados para a sua redução ou eliminação no ambiente. Caso contrário, eles podem ocasionar sérios problemas ambientais, como a contaminação do solo, incidência de pragas e diminuição na colheita (RODRÍGUEZ; ROSAL JIMÉNEZ, 2010). A queima desses resíduos, seja no campo ou nas usinas, para a geração de energia, não apresenta viabilidade econômica, em virtude da grande quantidade de recursos destinada a sua conversão, além da quantidade de CO<sub>2</sub> emitido na atmosfera gerado desse processo. Uma forma de mitigação desse problema seria a geração de nanoestruturas de celulose, pois, além de reaproveitar um material de descarte, pode-se agregar valor a um produto, suprimindo a necessidade da indústria que busca matérias-primas em alta quantidade e preços baixos.

Segundo Jarman et al. (1977), o pseudocaule de bananeira gera resíduos que contêm em torno de 1,0 a 1,5% de fibras. Os outros constituintes são formados por substâncias mucilaginosas (4 a 8%) e água (90 a 96%). De acordo Valladares et al. (1978), o pseudocaule de bananeira contém cerca de 93% de água e 7% de materiais sólidos, sendo 40% desses materiais constituídos por fibras de celulose. Segundo Aziz et al. (2011), o pseudocaule é

formado por bainhas, separados em camadas externas, internas e núcleo com diâmetro aproximado de 5-6 cm.

Aziz et al. (2011) analisaram as camadas internas e externas de fibras do pseudocaule de bananeira e observaram que a camada externa apresenta 5% de lignina, 18,5% de hemicelulose e 42% de celulose, e a camada interna possui 5% de lignina, 12% de hemicelulose e 27% de celulose.

Segundo Patel et al. (1985), as fibras de pseudocaule de bananeira possuem elevados teores de cinzas juntamente com substâncias solúveis em água fria, em água quente e em NaOH e menores teores de lignina e holocelulose, em relação às madeiras de coníferas e de folhosas. Rojas (1996) encontrou altos valores de celulose (62,7%) e baixo teor de lignina (12,7%) e comprimento de fibra de 4 mm. De acordo com Li et al. (2010), esse baixo teor de lignina, juntamente com alto teor de celulose e holocelulose, demonstram que as fibras de pseudocaule de bananeira apresentam características ideais para o processo de polpação.

De acordo com Vardhini et al. (2016), as fibras do pseudocaule de bananeira são consideradas fibras liberianas, apresentando boas propriedades mecânicas, sendo consideradas fibras finas, apresentando grande variabilidade ao longo de seu comprimento, que é uma característica comum desse tipo de fibra (KULKARNI et al., 1983; MUKHOPADHYAY et al., 2008). A elevada propriedade mecânica apresentada por essa fibra é pelo elevado teor de celulose e baixo ângulo de microfibrilas, conferindo, assim, propriedades desejáveis, para aplicação em compósitos, na indústria têxtil na fabricação de corda, dentre outros produtos (LI et al. 2010). Segundo Velásquez-Cock et al. (2016), o pseudocaule apresenta potencial na geração de nanofibrilas e, embora as fibras mais velhas sejam a principal fonte de produção de nanocelulose, as fibras jovens apresentam tanto potencial quanto as características térmicas, em razão do baixo conteúdo de componentes não celulósicos.

Além do pseudocaule, outras partes da bananeira como as folhas (TARRÉS et al. 2017), a casca (KHAWAS et al., 2014; TIBOLLA et al., 2014), ráquis (ZULUAGA et al. 2007) podem ser utilizadas para a obtenção de fibras.

De acordo com Tarrés et al. (2017), as folhas da bananeira apresentam potencial na utilização como aditivo na produção de papel. O rendimento apresentado, decorrente da polpação, é de 80% e os altos valores de lignina e hemicelulose promoveram a fibrilação das fibras, gerando nanoestruturas com alto desempenho como reforço, sendo essas fibras

constituídas de holocelulose (55,48%), hemicelulose (20,28%), lignina (25,25%), extrativos (7,59%), cinzas (15,35%) e de carbono fixo (14,51%).

Segundo Khawas et al. (2014), a casca de banana representa 40% do peso total do fruto da banana, apresentando como uma excelente fonte de fibra celulósica que pode ser usada como biomaterial. Khawas; Jyoti e Deka (2016) produziram embalagens alimentícias com elevada cristalinidade e propriedades mecânicas, sendo esse material obtido de fibras da casca de banana (*Musa ABB*), utilizando tratamentos químicos (álcali-ácido) juntamente com tratamento ultrassônico. Concluíram que esse material apresenta potencialidade como agente de reforço na indústria de embalagem.

Outra forma de aproveitamento desses resíduos seria na produção de nanoestruturas. Zuluaga et al. (2007) produziram nanoestrutura de celulose, a partir de ráquis de bananeira, utilizando uma combinação de tratamentos químicos e mecânicos. Observaram que tanto as microfibrilas como os microcristais preparados por ambos os métodos podem ser utilizados como material de enchimento como reforço em materiais.

#### **2.4.2 Nanoestruturas de celulose da bananeira**

Vários estudos são reportados em literatura acerca da obtenção de nanoestruturas de celulose obtidas de bananeira. Dentre esses, ao utilizar o processo de explosão a vapor seguido de hidrólise ácida, Abraham et al. (2011) obtiveram nanofibrilas de pseudocaule de bananeira, de folhas de abacaxi e juta e constataram que o método foi eficiente, na geração de nanoestruturas, além de conferir aumento da estabilidade térmica e índice de cristalinidade. Ao passo que Deppa et al. (2011), avaliando a estrutura, morfologia e as características térmicas das fibras de pseudocaule de bananeira, obtidas pelo processo de explosão a vapor, para a produção de nanoestruturas, observaram aumento (64 para 95%) do teor  $\alpha$ -celulose, com diminuição do teor de hemicelulose (19% para 0,4%) e de lignina (5% para 2%), mostrando, assim, a efetividade dos tratamentos efetuados nas fibras. O estudo da morfologia mostrou que as fibras brutas de pseudocaule apresentam uma topografia rugosa em razão da presença de hemicelulose, lignina e componentes cerosos. Após os tratamentos, os materiais de cimentação (tais como lignina e hemicelulose) presentes nas fibras foram dissolvidos, deixando a superfície mais limpa, com separação das fibras em fibrilas individuais. Foi

observada, também, a redução dos diâmetros das fibras, à medida que se promoveram os tratamentos químicos. Verificaram, ainda, que a razão de aspecto e a percentagem de rendimento de fibras de nanocelulose, obtidas por essa técnica foram elevadas, quando comparadas aos métodos convencionais. A maior estabilidade térmica encontrada, para as nanofibrilas, foi relacionada à maior cristalinidade da celulose obtida após a remoção dos componentes não celulósicos (hemicelulose e lignina) das fibras.

A utilização de mais de um tipo de pré-tratamento, também, é empregado para uma melhor eficiência na produção de nanoestruturas de bananeira. Nesse sentido, Mukwaya et al. (2017), utilizando pré-tratamentos químicos (mercerização e branqueamento), seguidos de tratamento enzimático e sonificação em fibras de ráquis de bananeira, obtiveram êxito na produção de nanofibrilas de celulose. Ademais, Alila et al. (2013) avaliaram a obtenção de nanofibrilas de celulose oriundas de cinco espécies botânicas (linho, sisal, cânhamo, juta e abaca). Para isso, as fibras foram submetidas aos pré-tratamentos alcalino (a 165 °C) e branqueamento e, em seguida, sofreram oxidação mediada por TEMPO (N-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina), sendo, ao final, fibriladas em homogeneizador de alta pressão, avaliando-se o número de passagens e a pressão empregada. Como resultado, observaram que a utilização de alta temperatura, no pré-tratamento alcalino, promove uma melhor eficiência na individualização das fibras, permitindo assim uma melhor visualização das suas características morfológicas, em que aumento do número de passagens, durante o processo mecânico, promoveu aumento no rendimento e na transmitância de luz, além de redução no índice de cristalinidade.

Todavia Pelissari, Sobral e Menegalli (2014) efetuaram os pré-tratamentos químicos alcalino (KOH 5%), branqueamento (NaClO<sub>2</sub>) e hidrólise ácida (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 1%), em fibras de casca de banana, sendo posteriormente processadas por meio de um homogeneizador, com o objetivo de investigar o efeito do número de passagens sobre as propriedades das nanofibrilas geradas. Foi constatada a efetividade dos pré-tratamentos químicos, para a remoção dos constituintes não celulósicos (lignina e hemicelulose), assim como para geração de nanoestruturas, em que o aumento do número de passagens pelo homogeneizador promoveu a redução do diâmetro das nanoestruturas geradas. As fibras homogeneizadas apresentaram cristalinidade mais elevada e estabilidade térmica, quando comparadas às fibras não

homogeneizadas. Os autores concluíram que a casca de bananeira possui potencial para reforço em compósitos poliméricos.

Tibolla et al. (2014), no entanto, ao associar os tratamentos químicos (1% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e enzimático (xylanase), obtiveram nanofibrilas de celulose oriundas de casca de banana com diâmetro médio de 10,9 nm, para o tratamento químico e de 7,6 nm, para o tratamento enzimático. Concluíram que, apesar do método químico ser mais eficaz na remoção dos componentes amorfos e ocasionar o aumento do conteúdo cristalino da amostra, o tratamento mais brando foi o enzimático, pois gerou nanofibrilas mais longas com maior razão de aspecto.

Ao associar o processo mecânico (homogeneização) à oxidação mediada por TEMPO (N-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina), Faradilla et al. (2016) obtiveram nanocelulose, a partir de fibras de pseudocaule de bananeira da parte interna e externa. Antes do processo de oxidação, as fibras passaram por um tratamento alcalino (5% KOH por 16h sob agitação a 50°C) e, posteriormente branqueamento (1% NaClO<sub>2</sub> por 1h a 70°C), sendo avaliados o efeito de um e dois branqueamentos nas fibras. Logo após, as fibras foram oxidadas, utilizando 0,2 g NaBr e 0,04 g de TEMPO e 7,5 ml de (NaClO<sub>2</sub> 12%) durante três horas. Feito isso, essa solução passou por um processo leve de homogeneização (10 minutos) e depois foi sonificada por 30 minutos para formação de um gel. As fibras in natura do pseudocaule de bananeira da parte interna apresentaram teor de umidade de 92,4%, enquanto da parte externa apresentaram 89,4%. Não foram observadas diferenças entre os diâmetros da parte interna e externa das nanofibras que variaram de 7 a 35 nm. O polimorfismo da celulose nativa não foi alterado com os tratamentos químicos. A temperatura de degradação para a nanocelulose não foi afetada independentemente da posição da camada de pseudocaule da banana (interna ou externa) e do número de vezes que foi branqueada ocorrendo em, aproximadamente, 220°C.

Todavia, além dos tratamentos empregados, os parâmetros envolvidos nesses tratamentos podem afetar a eficiência de obtenção de nanoestruturas. Tibolla et al. (2017) avaliaram a influência das condições (pH, temperatura e concentração de enzima e substrato) do processo enzimático, nas propriedades das nanofibrilas de celulose, obtidas de cascas de banana não madura. Após o tratamento enzimático (xylanase), o diâmetro médio das nanofibrilas de celulose foi de 8,8 nm, enquanto o comprimento variou de 615,0 nm a 3633,3

nm. Concluíram que as variáveis pH, concentração do substrato e da enzima afetaram significativamente o tamanho das partículas, na qual o aumento de temperatura (de 35 para 55 °C) e pH (de 4,0 para 6,0) favorecem a atividade enzimática e proporcionam maior rendimento das nanofibrilas de celulose.

Nesse sentido, Elanthikkal et al. (2010) isolaram *whisker* de fibras de pseudocaule de bananeira, avaliando diferentes parâmetros de hidrólise (tempo, temperatura e a concentração de ácido) sobre as propriedades das nanoestruturas geradas. Foi observado que o processo de hidrólise ácida promoveu a remoção das partes amorfas das fibras, tornando assim o material cristalino. Observaram, ainda, que à medida que a concentração de ácido aumentou, a suspensão aquosa tornou-se mais estável com a diminuição de suas dimensões. Assim, concluíram que o efeito da temperatura foi mais significativo que o tempo de reação em uma dada temperatura.

A adição de nanoestruturas a matrizes tem sido relatada como possível utilização para melhoria das propriedades de compósitos. Pereira et al. (2014a) isolaram nanocristais de celulose de pseudocaule de bananeira, para incorporação em matriz de álcool polivinílico (PVOH), em diferentes concentrações (1, 3 e 5%), visando à produção de um nanocompósito. As fibras foram submetidas aos pré-tratamentos de alcalinização e branqueamento, hidrólise ácida e tratamento ultrassônico, respectivamente. Foi observado que o pré-tratamento químico de branqueamento nas fibras ocasionou a retirada dos agentes cromóforos e contaminantes, produzindo fibras mais claras. A adição de nanocristais em filmes de álcool polivinílico (PVOH) em até 3% melhorou as propriedades mecânicas (tração e módulo de elasticidade), bem como as propriedades físicas (permeabilidade ao vapor de água).

## **2.5 Cultura do café e importância econômica**

Originário da África, o cafeeiro pertence à família das Rubiaceae do gênero *Coffea* que possui mais de 100 espécies já catalogadas, sendo *Coffea arabica* e a *Coffea canephora* (*Coffea robusta*) as de importância econômica.

O Brasil destacou-se como maior produtor e exportador mundial de café, em 2015 e segundo maior consumidor do produto. Com um parque cafeeiro estimado em 2,25 milhões de hectares, a safra alcançou 43,24 milhões de sacas de 60 kg de café beneficiado. Destacam-

se como maiores produtores os Estados de Minas Gerais, Espírito Santo, São Paulo, Bahia, Rondônia, Paraná e Goiás, que correspondem a cerca de 98,65% da produção nacional. Outros Estados produtores respondem por 1,35% da safra: Acre, Ceará, Pernambuco, Mato Grosso do Sul, Distrito Federal, Pará, Mato Grosso e Rio de Janeiro (MAPA, 2016).

O café representou 7% da exportação do agronegócio brasileiro de janeiro a dezembro de 2015, ocupando a 5ª posição no ranking, com receita de US\$ 6,16 bilhões, o equivalente a 37,1 milhões de sacas de 60 kg. Os principais destinos são: Estados Unidos, Alemanha, Itália, Japão e Bélgica (MAPA, 2016).

### **2.5.1 Resíduos do cultivo**

A geração de resíduos e subprodutos é inerente a qualquer setor produtivo. Os setores agroindustriais e de alimentos produzem grandes quantidades de resíduos tanto líquidos quanto sólidos. O café é o segundo maior produto negociado no mundo, atrás apenas do petróleo, portanto sua indústria é responsável pela geração de grande quantidade de resíduos (DIAS et al., 2014).

No processo de beneficiamento dos grãos de café, cerca de 50% em massa são considerados resíduos, ou seja, para se obter 1 Kg de grãos beneficiados, são necessários 2 kg de café em coco (BRAHAN; BRESSANI, 1978). Esses resíduos geralmente são descartados sobre o solo ou próximos a rios causando sérios problemas ambientais (PARASCANU et al. 2017). Além disso, esses materiais apresentam compostos tóxicos em sua constituição (cafeína, fenóis e taninos), o que torna esse material um produto difícil de ser aproveitado (ESQUIVEL; JIMÉNEZ, 2012; BONILLA-HERMOSA; DUARTE; SCHWAN, 2014). Segundo Fan et al. (2003), a casca de café contém em sua estrutura, aproximadamente, cerca de 9 % de compostos fenólicos os quais podem causar sérios problemas ambientais, podendo inibir o crescimento radicular e gerar a produção de gases não desejáveis por meio da decomposição anaeróbica.

De acordo com a produção atual de café, estima-se que são geradas, aproximadamente, 225 milhões de toneladas de resíduos líquidos (25 t de águas residuárias por tonelada de grãos de café) e 9,9 milhões de toneladas de resíduos sólidos, incluindo casca, polpa, mucilagem, pergaminho, película prateada e borra de café (1,1 t de resíduos sólidos por tonelada de grãos



de café) (DIAS et al., 2014). A polpa e a casca de café contêm cafeína e taninos que, quando descartados de maneira incorreta, podem agredir o ambiente (PANDEY et al., 2000).

A casca gerada, durante o beneficiamento do café, é um material composto por epicarpo (casca), mesocarpo (polpa ou mucilagem), endocarpo (pergaminho) e a película prateada (MATIELO, 1991). É rica em carboidratos (35%), proteína (5,2%), fibras (30,8%) e minerais (10,7%) (BRAND et al., 2001), apresentando densidade aparente de 184 Kg/m<sup>3</sup> (SAENGER et al., 2001).

Pandey e Soccol (1998) e Pandey et al. (2000) constataram que as cascas de café contêm 55% de carboidratos, 10% de proteínas, 2% de gorduras, 4,5% de taninos, 1,3% de cafeína e 12% de pectina. Enquanto as cinzas da casca de café são constituídas de 1,24% de SiO<sub>2</sub> e 46,46% de K<sub>2</sub>O (ACCHAR; DULTRA; SEGADÃES, 2013), com teor de  $\alpha$ -cellulose variando de 19–26%, hemicelulose 24–45%, lignina (total) 18–30% e teor de sílica 6–7%, apresentando na sua superfície ceras e substâncias incrustantes (BEKALO; REINHARDT, 2010).

A casca de café constitui um dos subprodutos do café com numerosas utilizações. Bekalo e Reinhardt (2010) observaram, ao incorporar fibras de casca de café em painéis aglomerados de madeira, que a substituição em até 50% de casca de café é viável na produção de painéis de partículas. Huang et al. (2016), contudo, avaliando a adequação da casca de café como reforço de enchimento, para uma matriz de polietileno de alta densidade (HDPE) e o efeito de agentes de acoplamento sobre as propriedades dos compósitos, ressaltaram que o aumento da concentração da casca de café na matriz de HDPE resultou em um aumento nas propriedades mecânicas e térmicas dos compósitos, porém resultou em baixa resistência à absorção de água. Ainda, que a adição de polietileno maleatado a 4% melhorou significativamente o comportamento interfacial da fibra lignocelulósica hidrofílica e da matriz polimérica hidrofóbica.

Entretanto, Urrego-Yepes et al. (2017) utilizaram fibras de casca de café como material de enchimento, em matriz de polietileno de baixa densidade e as compararam a compósitos obtidos com cargas inorgânicas mais utilizadas (SiO<sub>2</sub> e CaCO<sub>3</sub>). Os autores relataram aumento nas propriedades mecânicas e notaram que os compósitos, preparados com casca de café, foram comparáveis aos obtidas com cargas inorgânicas, demonstrando que esse resíduo pode ser usado como enchimento para a obtenção de compósitos.

Outras possíveis alternativas de reuso desse resíduo seriam na aplicação na suplementação de animais de grande e pequeno porte (CARVALHO et al, 2011; DE SOUZA et al., 2010; FRANCA; OLIVEIRA, 2009), produção de silagem (FARIA et al., 2010; MALTA et al., 2017, COUTO FILHO et al., 2010), produção de biocombustíveis (CONESA et al., 2016; SAENGER et al., 2001; WILSON et al., 2010), painéis aglomerados (BEKALO; REINHARDT, 2010; MENDES et al., 2010). No entanto pouco tem sido explorado a respeito da utilização desse resíduo, para a obtenção de nanoestruturas, justificando a escolha dessa matéria-prima utilizada neste estudo.

### **2.5.2 Nanoestruturas de celulose de café**

Pereira (2014b) avaliou a incorporação de nanocristais de resíduos do beneficiamento de café obtidos por meio de hidrólise ácida e a incorporação desses nanocristais (0 e 3%) a bionanocompósitos de amido de mandioca plastificado com glicerol. Os autores utilizaram como pré-tratamentos a mercerização e o branqueamento e, para o isolamento dos nanocristais, utilizaram a hidrólise ácida. Observaram que os pré-tratamentos ocasionaram a redução da umidade e do teor de cinzas nas fibras. O teor de celulose aumentou de 47% (casca de café in natura) para 66% (casca de café branqueada). Pela análise morfológica, foi observado que as fibras in natura apresentaram-se íntegras, enquanto as fibras tratadas com NaOH apresentaram-se com aberturas ocasionadas pela deslignificação. Por meio da análise de DRX, foi observado aumento do índice de cristalinidade, após os tratamentos químicos de branqueamento (65,6%) e de nanocristais de celulose (51%), em relação às fibras in natura (18,2%). A adição de 3% de nanocristais de resíduo de café afetou a propriedade de permeabilidade ao vapor de água atuando como barreira a passagem de vapor de água. Foi observada neste estudo a escassez a respeito de informações quanto à possibilidade de obtenção de nanoestrutura de resíduos, provenientes da pós-colheita do café, o que enobrece mais a realização deste estudo.

### **2.6 Cultura do eucalipto e importância econômica**

O gênero *Eucalyptus* pertence à família Myrtaceae (subfamília Leptospermoideae), amplamente difundida nos trópicos, porém está quase totalmente circunscrito à flora australiana.

O Brasil possui 47% das áreas de plantios florestais sul-americanas, o que representa cerca de 6% da área plantada mundial (ABRAF, 2013). Em 2014, a área brasileira de plantios *Eucalyptus* foi, de aproximadamente, 5,55 milhões de hectares enquanto a área plantada de *Pinus* foi de 1,58 milhões e as demais espécies perfizeram 588,5 mil hectares (SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÃO FLORESTAL – SNIF, 2015).

Segundo a Indústria Brasileira de Árvores – IBÁ (2016), o Brasil destaca-se como o quarto maior produtor mundial de celulose, para a fabricação de papel, com uma produção, em 2015, de 17,4 milhões de toneladas de celulose, um aumento 5,5% em relação ao ano de 2014. A produção brasileira de celulose de fibra curta é proveniente da madeira de espécies do gênero *Eucalyptus*. Essas espécies se adaptaram muito bem ao Brasil, apresentando florestas com altas produtividades e matéria-prima com características adequadas. O desenvolvimento nacional, nas áreas de silvicultura de florestas plantadas e de produção de polpa celulósica, permitiu que o Brasil se transformasse em um dos maiores exportadores mundiais de polpa celulósica de fibra curta, sendo as principais espécies utilizadas o *E. grandis*, *E. saligna*, *E. urophylla* e híbridos de *E. grandis* x *E. urophylla* (DUARTE, 2006). O *Eucalyptus grandis* x *E. urophylla* é o híbrido de eucalipto mais plantado, pela sua grande produtividade, sendo utilizado, principalmente, para a manufatura de celulose Kraft branqueada (FAVARO, 2015).

Deste modo, vale ressaltar o potencial das madeiras de fibras curtas, para a produção de nanofibras de celulose, visto que, em regiões tropicais, o eucalipto apresenta crescimento rápido com fibras de boa qualidade e preços de mercado relativamente baixos (CAMPINHOS, 1999). O conhecimento da composição química é imprescindível, nessas regiões, pois é definidora da aptidão da madeira para fins determinados.

A polpa de eucalipto apresenta fibras mais curtas e maior teor de hemicelulose do que a polpa de *Pinus*, o que facilita a desintegração e pode reduzir o consumo de energia. Segundo Syverud et al. (2011), altos teores de hemicelulose podem facilitar a liberação das nanofibrilas durante o tratamento mecânico da polpa. Portanto essas vantagens indicam uma situação favorável para a produção de nanofibrilas usando fibras de celulose de eucalipto como

matéria-prima. Hult, Iversen e Sugiyama (2003) observaram que quanto maior o teor de hemicelulose menos coalescidos são observados nos sobrenadantes homogeneizados da polpa. Justifica-se, desta forma, a escolha desta espécie, para avaliação do seu potencial, na geração de filmes nanoestruturados em vez de outras madeiras.

### **2.6.1 Nanoestruturas de celulose de polpa Kraft de eucalipto**

A utilização de fibras de polpa Kraft de eucalipto, na geração de nanoestruturas, é bastante estudada, podendo ser geradas por diferentes processos, possibilitando a geração de diversas estruturas. Tonolli et al. (2012) isolaram micro/nanofibrilas de celulose de eucalipto, utilizando processos mecânicos (refino e sonificação) e químico (hidrólise ácida) e obtiveram nanoestruturas com características morfológicas e estruturais distintas. Os autores concluíram que a hidrólise ácida se destaca em relação aos métodos mecânicos, pois possibilitou a geração de nanocristais com menores diâmetros e maiores cristalinidade sem agressão à estrutura da celulose.

Wang et al. (2012) obtiveram nanofibrilas, utilizando processos mecânicos de desfibrilação e observaram que o aumento do tempo de desfibrilação ocasiona a maior fragmentação das nanofibrilas, sendo caracterizadas pela redução do diâmetro, assim como pela degradação da celulose e diminuição do índice de cristalinidade.

Nesse contexto, Fonseca et al. (2016) alcançaram nanofibrilas de celulose de polpa Kraft de eucalipto, utilizando o processo mecânico de desfibrilação, com redução do diâmetro das nanoestruturas bem com o aumento da área superficial.

Contudo, além dos pré-tratamentos empregados, os parâmetros envolvidos nesses tratamentos podem afetar a eficiência de obtenção de nanoestruturas. Chen et al. (2015), ao avaliarem o rendimento de nanocristais de celulose de polpa Kraft de eucalipto branqueada, utilizando hidrólise concentrada de ácido sulfúrico, verificaram que a concentração de ácido desempenhou um papel importante no rendimento e nas características dos nanocristais obtidos, revelando que a concentração ideal de ácido, a ser empregada na geração de nanocristais, é de 58% para que se obtenha o rendimento máximo. Hu et al. (2015), no entanto, ao analisar a eficiência do processo de desfibrilação mecânica, por meio do grau de polimerização e pelo valor de retenção de água das nanofibrilas de polpa Kraft eucalipto,

obtida quanto à energia de fibrilação, constataram que as condições ótimas de moagem foram entre 1200 e 1500 rpm com 2,0 a 2,2% de cargas sólidas, mostrando efetividade quanto à técnica de avaliação da fibrilação.

O emprego de mais de um tipo de tratamento é também utilizado para uma melhor eficiência na produção de nanoestruturas. Wang et al. (2016) obtiveram nanofibrilas de celulose de polpa Kraft de eucalipto com diâmetros uniformes, utilizando hidrólise enzimática (endoglucanase), após o processo de moagem pelo homogeneizador; enquanto Chinga-Carrasco e Diserud (2011) avaliaram o efeito do processo da combinação de tratamento químico e mecânico em fibras de polpa Kraft de eucalipto e *Pinus radiata*. Observaram que a oxidação mediada por TEMPO (N-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina) teve efeito positivo maior nas fibras de polpa de *P. radiata*, facilitando, assim, a fibrilação e produzindo nanoestruturas mais homogêneas. Concluíram que a matéria-prima utilizada juntamente com os procedimentos aplicados promovem diferenças significativas na morfologia do material.

Besbes, Alila e Boufi (2011) investigaram o efeito do teor de carboxila na desfibrilação de alta pressão de fibras de polpa Kraft de eucalipto submetidas ao processo de oxidação. Os autores observaram que o tratamento de oxidação facilita o processo de desfibrilação, reduzindo, assim, o número de passagens necessárias à obtenção do gel, evitando, desta forma, a possibilidade de entupimento do homogeneizador, sendo necessário um teor de carboxila de cerca de 300 mol/g, para reduzir significativamente o número de passagens, para 7-5 passagens à obtenção do gel. Tonoli et al. (2016), contudo obtiveram micro e nanofibrilas oriundas de polpa de eucalipto, ao utilizarem um digestor com bactérias anaeróbicas (tratamento enzimático) seguido de processo mecânico de desfibrilação. Foi verificada a remoção dos componentes amorfos, que ocasionaram a diminuição do diâmetro das micro e nanofibrilas, além do aumento do conteúdo cristalino.

## **2.7 Aplicações das nanofibrilas de celulose**

Suspensões de nanofibrilas de celulose, também, podem ser utilizadas para a obtenção de filmes (WANG; ZHANG, 2013, GUIMARAES et al., 2016; VELÁSQUEZ-COCK et al., 2016). Esses filmes são objeto de estudo do presente trabalho e podem ser produzidos pela simples secagem das suspensões, após filtragem ou pelo método *casting*. Os filmes

biodegradáveis são formados, a partir de biopolímeros, como polissacarídeos e seus derivados (amido, celulose, quitosana, pectinas e gomas), proteínas (caseína, glúten, colágeno entre outras), que são capazes de formar uma rede tridimensional semirrígida que contém um solvente. O grau de coesão desta rede tridimensional depende da estrutura do polímero, do processo de fabricação, dos fatores físicos (temperatura, técnica de evaporação e aplicação) e da presença e natureza do plastificante (GONTARD; GUILBERT; CUQ 1993). Os filmes nanoestruturados têm sido amplamente explorados em diferentes áreas, da física à medicina, englobando compostos orgânicos e inorgânicos, poliméricos, biológicos, além dos metálicos (ARIGA; NAKANISHI; MICHINOBU, 2006). Outras aplicações dos filmes de nanofibrilas de celulose incluem dispositivos eletrônicos orgânicos flexíveis como papéis eletrônicos (*e-papers*) (ZHANG et al., 2012) e substratos transparentes para células solares (EICHHORN et al., 2010), *nanopapers* (KROL et al., 2015; BENEVENTI; ZENO; CHAUSSY, 2015).

Segundo Potulski et al. (2014), a utilização da nanofibrila de celulose, no processo de fabricação do papel, é uma técnica viável, na qual as nanofibrilas de celulose podem ser empregadas, objetivando o desenvolvimento de novos produtos, juntamente com a melhoria de suas propriedades. Na indústria de papel, além de ser utilizada para aumentar a resistência, a nanofibrila de celulose é responsável pelo aumento da densidade de impressão (LUU et al., 2011a; LUU et al., 2011b).

Atualmente, são encontrados vários trabalhos em literatura utilizando a celulose nanofibrilada, a partir de diferentes materiais lignocelulósicos. Bufalino et al. (2014) relataram elevada resistência mecânica combinada com alto índice de cristalinidade e alterações na opacidade de *nanopapers* obtidos por processos mecânicos de desfibrilação, utilizando espécies madeireiras da Amazônia, previamente tratadas, pelos métodos alcalino em um digestor sob pressão (utilizando 5% de NaOH, por um período de 0,5 hora a uma temperatura de 150°C) e branqueamento (24% de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 4% NaOH (v/v), a uma temperatura de 60°C por de 2 horas). Enquanto Potulski et al. (2014) avaliaram o efeito da incorporação das nanofibrilas de celulose em papel, confirmando uma influência significativa no aumento das propriedades mecânicas avaliadas.

Guimarães Junior (2015b), utilizando nanofibras de bambu como agente de reforço, observaram que, para extração das nanofibras de celulose, a solução ideal para o branqueamento foi de 4% de hidróxido de sódio e 24% de peróxido de hidrogênio, sendo

essas concentrações as que proporcionaram melhores rendimentos e alvura. Observou, ainda, um aumento gradativo do teor de  $\alpha$ -celulose, após o primeiro branqueamento, em relação à fibra “*in natura*”. Para a obtenção das nanofibrilas de celulose, observou que, após 30 passagens pelo desfibrilador mecânico, as nanofibrilas apresentaram maior estabilidade em relação a 5 passagens. O bionanocompósito com 6,5% de nanofibrilas com 30 passagens apresentou um aumento de 24 e 51% em seus valores médios de tensão e alongamento máximo na ruptura, respectivamente, em relação à blenda controle. O contrário aconteceu com os valores médios de permeabilidade ao vapor de água e solubilidade em que ocorreu uma redução de 20 e 30%.

Fonseca et al. (2016) incorporaram nanofibrilas de celulose de eucalipto em compósitos de fibrocimento extrudados e observaram que as propriedades mecânicas foram melhoradas.

Guimarães et al. (2016), visando à produção de filmes comestíveis, constataram que o emprego do amido reforçado com nanofibrilas de celulose obtidas da cenoura promoveu aumento da vida útil da cenoura minimamente processada, assim como melhores propriedades de barreira e propriedades mecânicas dos filmes.

### **3 COMENTÁRIOS FINAIS SOBRE A REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Esta revisão bibliográfica mostrou a importância, no cenário econômico da cultura da bananeira, bem como da cultura do cafeeiro e a geração de resíduos provenientes dessas culturas. Destaca-se a problemática do descarte no meio ambiente, ficando clara a necessidade de novos estudos para melhor aproveitamento desses resíduos.

Uma das alternativas, para melhor aproveitamento desses resíduos, pode ser a obtenção de filmes nanoestruturados, que podem ser destinados a diversos setores da indústria. Entretanto, para produção dessas nanoestruturas, são necessários pré-tratamentos químicos, objetivando a retirada de componentes presentes nessas matérias-primas que dificultam e encarecem o processo para a sua geração. Foram abordados, ainda, alguns tratamentos químicos com destaque ao pré-tratamento alcalino que utiliza álcalis e branqueamento para a retirada da lignina residual e a eliminação dos agentes cromóforos presentes nas fibras. A partir da escolha de um adequado pré-tratamento, juntamente com a

escolha do processo de produção, pode-se obter nanoestruturas de forma mais eficiente. Esses processos podem ser químicos, mecânicos, físicos e biológicos, tendo como produtos as nanoestruturas com diferentes dimensões, em que o processo mecânico de desfibrilação apresenta-se como uma alternativa limpa, sem uso de reagentes químicos.

Em muitos trabalhos tem sido demonstrado o potencial de várias fontes lignocelulósicas para essa finalidade. Contudo a literatura carece de informações, a respeito dos parâmetros ideais de pré-tratamento e processamento, para a geração destas nanoestruturas para cada tipo de material lignocelulósico, principalmente, para a casca de café, com escassos trabalhos encontrados para esta fibra na literatura.

Com base nas lacunas constatadas nesta revisão bibliográfica, a respeito da melhor forma de geração dessas nanoestruturas, foram produzidos 2 (dois) artigos, nos quais foram avaliados diferentes pré-tratamentos químicos em resíduos lignocelulósicos do pseudocaule de bananeira e casca de café, visando à retirada dos constituintes não desejáveis. A partir desses materiais, foram gerados filmes nanoestruturados, que foram comparados com filmes obtidos de fibras tratadas comercialmente (polpa Kraft de eucalipto), a fim de verificar a eficiência dos tratamentos e características desses filmes em relação aos filmes de polpa Kraft. Dessa forma, o presente trabalho traz novas perspectivas a respeito do melhor aproveitamento dos resíduos oriundos da agricultura na geração de novos materiais.

#### **4 CONCLUSÃO DA TESE**

Diante do exposto, fica evidente que as fibras lignocelulósicas apresentam características promissoras, para a produção de filmes finos nanoestruturados, em razão das suas excelentes propriedades mecânicas e facilidade de degradação no ambiente. O emprego de resíduos da pós-colheita da bananeira (pseudocaule) e casca de café apresentam-se como uma alternativa interessante, para a obtenção desses filmes, pela sua grande disponibilidade e baixo custo.

A escolha da matéria-prima, bem como a escolha dos pré-tratamentos químicos, são fatores de suma importância, na tomada de decisão, objetivando menor tempo e consumo de energia na geração de nanofibrilas de celulose.



O artigo 1 (um) teve como objetivo avaliar o efeito dos diferentes pré-tratamentos químicos (alcalino e branqueamento/alcalino), em fibras de pseudocaule de bananeira e casca de café, visando à produção de nanofibrilas de celulose por meio do processo de desfibrilação mecânica. Observou-se que os pré-tratamentos químicos utilizados promoveram a retirada dos constituintes não celulósicos (lignina e hemicelulose) que recobriam a superfície, com exceção do tratamento branqueamento/alcalino, utilizado nas fibras de casca de café (não alterou o teor de lignina e a estabilidade térmica), proporcionando um aumento da densidade básica, estabilidade térmica, cristalinidade, tamanho de cristalitos. O aumento do número de passagens pelo *grinder* promoveu a diminuição no diâmetro tamanho das nanofibrilas e aumento do índice de cristalinidade com exceção das nanofibrilas de pseudocaule de bananeira que teve sua cristalinidade diminuída à medida que se aumentou o número de passagens. Em relação à estabilidade térmica, foi observada pouca alteração nessa propriedade com a adição dos tratamentos.

O artigo 2 (dois) teve como objetivo avaliar o potencial de utilização de filmes nanoestruturados oriundos dos resíduos de pseudocaule da bananeira e casca de café e compará-los a filmes oriundos de matéria-prima tratada industrialmente (polpa Kraft de eucalipto), utilizando diferentes passagens pelo *grinder*, sendo os filmes de pseudocaule de bananeira os que apresentaram melhores propriedades físicas e mecânicas e rápida degradação em ambiente, quando comparados aos filmes de casca de café. O aumento do número de passagens pelo *grinder* promoveu a redução das propriedades físicas (espessura, umidade, absorção de água após 24 h de imersão, solubilidade e permeabilidade ao vapor de água) e aumento das propriedades mecânicas (resistência à tração e módulo de elasticidade).

Assim, o presente trabalho pôde contribuir com informações, para a geração de novos produtos de celulose, que podem ser utilizados a diversas aplicações, por exemplo, pela indústria de papel e embalagens, para a melhoria de propriedades mecânicas, mantendo o carácter biodegradável e possibilitando agregar valor a resíduos do agronegócio.

## REFERÊNCIAS

- ABE, K.; IWAMOTO, S.; YANO, H. Obtaining cellulose nanofibers with a uniform width of 15 nm from wood. **Biomacromolecules**, Washington, v. 8, n. 10, p. 3276–3278, Sept. 2007.
- AHOLA, S.; OSTERBERG, M.; LAINE, J. Cellulose nanofibrils-adsorption with poly(amideamine) epichlorohydrin studied by QCM-D and application as a paper strength additive. **Cellulose**, Dordrecht, v. 15, p. 303–314, Apr. 2008.
- ABRAHAM, E. et al. Extraction of nanocellulose fibrils from lignocellulosic fibres: A novel approach. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 86, n. 4, p. 1468-1475, Oct. 2011.
- ABRAHAM, E. et al. Environmental friendly method for the extraction of coir fibre and isolation of nanofibre. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 92, n. 2, p. 1477-1483, Febr. 2013.
- ACCHAR, W.; DULTRA, E. J. V.; SEGADÃES, A. M. Untreated coffee husk ashes used as flux in ceramic tiles. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v.75, n.76, p. 141-147, Apr. 2013.
- ADAMS, M.; DOUGAN, J. Biological management of coffee processing wastes. *Tropical Science*, Inglaterra, v. 23, p. 177–195, 1981.
- AITA, G. A.; SALVI, D. A.; WALKER, M. S. "Enzyme hydrolysis and ethanol fermentation of dilute ammonia pretreated energy cane". **Bioresource Technology**, Oxford, v. 102, n. 6, p. 4444, Mar. 2011.
- ALCALÁ M. et al. All-cellulose composites from unbleached hardwood kraft pulp reinforced with nanofibrillated cellulose. **Cellulose**, Dordrecht, v. 20, p. 2909-2921, Nov. 2013.
- ALLEN, S.G. et al. Comparison between hot liquid water and steam fractionation of corn fiber. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. Washington, v. 40, n.13, p. 2934-2941, May. 2001.
- ALILA, S. et al. Non-woody plants as raw materials for production of microfibrillated cellulose (MFC): A comparative study. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 41, n. 1, p. 250-259, Jan. 2013.
- ARAÚJO, J.R.; WALDMAN, W.R.; DE PAOLI, M.A. Thermal properties of high density polyethylene composites with natural fibres: Coupling agent effect. **Polymer Degradation and Stability**, Oxon, v. 93, n. 10, p. 1770-1775, Oct. 2008.
- ARIGA, K.; NAKANISHI, T.; MICHINOBU, T. Immobilization of biomaterials to nanoassembled films (self-assembled monolayers, Langmuir-Blodgett film and layers-by-layer assemblies) and their related functions. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, Valencia, v. 6, n. 8, p. 278- 301, Aug. 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - **ABNT** - "**NBR 15448-1**: Embalagens plásticas degradáveis e/ou de fontes renováveis, Parte 1: Terminologia", ABNT. 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PRODUTORES DE FLORESTAS PLANTADAS. Anuário estatístico da **ABRAF 2013** ano base 2012/ABRAF. Brasília, 2013. 148 p.

ASTM Standard D6400, 2004. "Standard Specification for Compostable Plastics." ASTM International. West Conshohocken, PA, 2004.

AZIZ, N.A.A. et al. Chemical and functional properties of the native banana (*Musa acuminata* 9 balbisiana Colla cv. Awak) pseudostem and pseudo-stem tender core flours. **Food Chem**, Oxford v. 128, n. 3, p. 748–753, Oct. 2011.

BARBASH, V. A.; YASCHENKO, O. V.; SHNIRUK, O. M. Preparation and Properties of Nanocellulose from Organosolv Straw Pulp. **Nanoscale Research Letters**, New York, v.12, n.1, Dec. 2017.

BESBES, I.; ALILA, S.; BOUFI, S. Nanofibrillated cellulose from TEMPO-oxidized eucalyptus fibres: Effect of the carboxyl content. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 84, n. 3, p. 975-983, Mar 2011.

BECKERMANN, G. W.; PICKERING, K. L. "Engineering and evaluation of hemp fibre reinforced polypropylene composites: Fibre treatment and matrix modification". **Composites: Oxford**, Part A, v. 39, n. 6, p. 979–988, Jun. 2008.

BEKALO, S.A.; REINHARDT, H. W. Fibers of coffee husk and hulls for the production of particleboard. **Materials and Structures/Materiaux et Constructions**, Dordrecht, v. 43, n. 8, p. 1049-1060, Oct. 2010.

BENEVENTI, D.; ZENO, E.; CHAUSSY, D. Rapid nanopaper production by spray deposition of concentrated microfibrillated cellulose slurries. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 72, n. 15, p. 200–205, Oct. 2015.

BONILLA-HERMOSA, V. A.; DUARTE, W. F.; SCHWAN, R. F. Utilization of coffee by-products obtained from semi-washed process for production of value-added compounds. **Bioresource Technology**, Oxford, v.166, p. 142–50, Aug. 2014.

BRAND, D. et al. Packed bed column fermenter and kinetic modeling for upgrading the nutritional quality of coffee husk in solid-state fermentation. **Biotechnology Progress**, Hoboken, v. 17, n. 6, p. 1065-1070, Nov-Dec. 2001.

BRAHAN J.E.; BRESSANI, R. Composición química de la pulpa de café y otros subproductos. In: ELIAS, L.G. (Ed.). **Pulpa de café**: composición, tecnología y utilización. Panamá: INCAP, 1978. p.19-29.

- BRINCHI, L. et al. Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: Technology and applications. **Carbohydrate Polymer**, Oxford, v. 94, n. 1, p. 154–169, Apr. 2013.
- BUFALINO, L. et al. New products made with lignocellulosic nanofibers from Brazilian amazon forest. IOP Conference Series: **Materials Science and Engineering**, New York, n. 64, v. 1, 2014.
- BUFALINO, L. et al. How the chemical nature of Brazilian hardwoods affects nanofibrillation of cellulose fibers and film optical quality, **Cellulose**, Dordrecht, v. 22, n. 6, p. 3657–3672, Dec. 2015.
- CAMPINHOS JR, E. Sustainable plantations of high-yield Eucalyptus trees for production of fiber: The Aracruz case. **New Forests**, Dordrecht, v. 17, n. 1-3, p. 129–143, Jan. 1999.
- CARVALHO, P. L. O. et al. Sticky coffee hull silage on the feeding of growing and finishing pigs. **Revista Brasileira de Zootecnia**, Viçosa, v. 40, n. 2, p. 343-351, Feb. 2011.
- CHAKRABORTY, A.; SAIN, M.; KORTSCHOT, M. Cellulose microfibrils: A novel method of preparation using high shear refining and cryocrushing. **Holzforschung**, Berlin, v. 59, n.1, p. 102–107, jan. 2005.
- CHEN, Y et al. Isolation and characteristics of cellulose and nanocellulose from lotus leaf stalk agro-wastes. **BioResources**, Raleigh, v.10, n. 1, p. 684-696, 2015.
- CHINGA-CARRASCO, G.; YU, Y.; DISERUD, O. Quantitative electron microscopy of cellulose nanofibril structures from eucalyptus and pinus radiata kraft pulp fibers. **Microscopy and Microanalysis**, New York, v. 17, n. 4, p. 563-571, Aug. 2011.
- CHÁVEZ G. Técnicas de cultivo de banano. Instituto Paraguayo de Tecnología Agropecuaria. Ministerio de Agricultura y Ganadería. Caacupé, Paraguay. Comunicación personal, 2011.
- CONESA, J. A.; SÁNCHEZ, N. E.; GARRIDO, M. A.; CASAS, J. C. Semivolatile and Volatile Compound Evolution during Pyrolysis and Combustion of Colombian Coffee Husk. **Energy and Fuels**, Washington, v. 30, n. 10, p. 7827-7833, May. 2016.
- COUTO FILHO, C. C. C. et al. Fibrous fractions of mango residue silage with additives. **Ciencia e Agrotecnologia**, Lavras, v. 34, n. 3, p. 751-757, May/June 2010.
- D' ALMEIDA, M. L. O. Composição química de materiais lignocelulósicos. In: **Celulose e papel: tecnologia de fabricação de pasta celulósica**. 2. ed. São Paulo: IPT, 1988, v. 1, p. 45-106.
- DAVOUDPOUR, Y et al. Optimization of high pressure homogenization parameters for the isolation of cellulosic nanofibers using response surface methodology. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 74, n. 15, p. 381-387, Nov. 2015.

DAHLKE, B. et al. Natural Fiber Reinforced Foams Based on Renewable Resources for Automotive Interior Applications. **Journal of Cellular Plastics**, London, v. 34, n. 4, July 1998.

DEEPA, B. et al. Structure, morphology and thermal characteristics of banana nanofibers obtained by steam explosion. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 102, n. 2, p. 1988–1997, Jan. 2011.

DE SOUZA, A. L. et al. Coffee hull in the diet of dairy heifers: Nitrogen balance and microbial protein synthesis. **Revista Brasileira de Zootecnia**, Viçosa, v. 39, n. 5, p. 1141-1145, May 2010.

DIAS, D. R. et al. Management and utilization of wastes from coffee processing. In: SCHWAN, R. F.; FLEET, G. H. (Org.). **Cocoa and coffee fermentations**. Boca Raton: CRC Taylor & Francis, 2014. Cap. 15, p. 376-382.

DONOHUE, B. S. et al. Visualizing lignin coalescence and migration through maize cell walls following thermochemical pretreatment. **Biotechnology and Bioengineering**, Hoboken, v. 101, n. 5, p. 913–925, Dec. 2008.

DUARTE, F. A. S. **Avaliação da madeira de *Betula pendula*, *Eucalyptus globulus* e de híbrido de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* destinadas à produção de polpa celulósica Kraft**. 2006. 107 p. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais), Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2006.

DUFRESNE, J. Y.; CAVAILLÉ, M. R. Vigno Mechanical behavior of sheets prepared from sugar beet cellulose microfibrils **Journal of applied polymer science**, Hoboken, Sci, v. 64, n. 6, p. 1185–1194, Oct. 1997.

EICHHORN, S. J. et al. Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. **Journal of Materials Science**, New York, v. 45, n. 1, p. 1-33, Jan. 2010.

ESQUIVEL, P.; JIMÉNEZ, V. M. Functional properties of coffee and coffee by-products. **Food Res**, Amsterdam, p. 46, n. 2, p. 488–95, May 2012.

ELANTHIKKAL, S. et al. Cellulose microfibrils produced from banana plant wastes: Isolation and characterization. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 80, n. 3, p. 852-859, May 2010.

FAO. Disponível em: <<http://faostat.fao.org/>>. Acesso em: 28 ago. 2014.

FAOStat. (2014). FAOStat, **Food and Agriculture Organization of the United Nations**. <http://faostat.fao.org/site/567/default.aspx#ancor>.

FARADILLA, R. H. F et al. Nanocellulose characteristics from the inner and outer layer of banana pseudo-stem prepared by TEMPO-mediated oxidation . **Cellulose**, Dordrecht, v. 23, n. 5, p. 3023-3037, Oct. 2016.

FAVARO, J. S. C. **Estudos da polpação Kraft, branqueamento e refino de Eucalyptus grandis x Eucalyptus urophylla**. (Tese de Doutorado em Engenharia Mecânica), Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá/SP, p. 342, 2015.

FAVIER, V. et al. Nanocomposite materials from latex and cellulose whiskers. **Polymer for Advanced Technology**, Hoboken, v. 6, n.5, p. 351-355, May 1995.

FAN, L. et al. Cultivation of Pleurotus mushrooms on Brazilian coffee husk and effects of caffeine and tannic acid. **Micología Aplicada International**, Berkeley, v. 15, n.1, p. 15–21, Dec. 2003.

FARIA, D. J. G et al. Production and composition of elephant grass and coffee hull silage efluente. **Revista Brasileira de Zootecnia**, Viçosa, v. 39, n. 3, p. 471-478, Mar. 2010.

FENGEL, D.; WEGENER, G. Cellulose Wood: chemistry, ultrastructure, reactions, de Gruyter, **Berlin**, v. 23, n. 11, p. 66–105, Nov. 1983.

FONSECA, C. S. et al. Micro/nanofibrilas celulósicas de *Eucalyptus* em fibrocimentos extrudados. **CERNE**, Lavras, v. 22, n.1, p. 59-68, Feb. 2016.

FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S. Coffee processing solid wastes: Current uses and future perspectives. **Agricultural Wastes**, Philadelphia, p. 155-190, Jan. 2009.

FRONE, A. N.; PANAITESCU, D. M.; DONESCU, D. Some aspects concerning the isolation of cellulose micro- and nano- fibers. **UPB Scientific Bulletin**, Bucuresti, v. 73, n. 2, p. 133- 152, 2011.

GAVIRIA ALVAREZ, A. M., 2003. **Caracterización de fibras del pseudotallo de banano extraídas mecánicamente**. Universidad Pontificia Bolivariana.2003.

GARDNER, D. J. et al. Adhesion and surfasse issues in celulose and nanocellulose. **Journal of Adhesion Science and Technology**, Abingdon, v. 22, n. 5-6, p. 545-567, Jan. 2008.

GARROTE, G.; DOMÍNGUES, H.; PARAJO, J. C. "Hydrothermal processing of lignocellulosic materials". **European Journal Wood and Wood Products**, New York, v. 57, n.3, p. 91-102, Jun. 1999.

GHALI, L. et al. Effect of pre-treatment of Luffa fibers on the structural properties. **Material Letters**, Amsterdam, v. 63, n. 1, p. 897- 905, Jan. 2008.

GILBERT, R. D. **Cellulosic Polymers, Blends and Composites**. Cincinnati Hanser publications, 1994, 244p.

- GOMES, A. et al. Development and effect of alkali treatment on tensile properties of curaua fiber green composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Oxford, v.38, n.8, p. 1811-1820, Aug. 2007.
- GONÇALVES, A. R.; RUZENE, D.S. Influence of pressure in ethanol/water pulping of sugarcane bagasse. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, Totowa, v. 105, n. 1-3, p. 195-204, Mar. 2003.
- GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J.L. Water and glycerol as plasticizer affect mechanical and water barrier properties of an edible wheat gluten film. **Journal of Food Science**, Hoboken, v. 58, n. 1, p. 206; Jan.1993.
- GUIMARÃES, I.C. et al. Cellulose microfibrillated suspension of carrots obtained by mechanical defibrillation and their application in edible starch films. **Industrial Crops and Products**, London, v. 89, p. 285-294, Oct. 2016.
- GUIMARÃES JUNIOR, M. et al. Starch/PVA-based nanocomposites reinforced with bamboo nanofibrils. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 70, p. 72-83, Aug, 2015( a).
- GUIMARÃES JUNIOR, M. **Desenvolvimento de Bionanocompósitos Utilizando Nanofibras Celulósicas de Bambu como Agente de Reforço em Matriz de Amido e Álcool Polivinílico**” TESE (DOUTORADO). 2015, 234 p. Tese (Doutorado Engenharia de Materiais)- REDEMAT, Ouro Preto/MG, 2015 (b).
- HASSAN, M. L et al. Nanofibers from bagasse and rice straw: process optimization and properties. **Wood Sci Technol**, New York, v. 46, n. 1, p. 193–205, Jan. 2012.
- HASSAN, M. L. et al. Palm rachis microfibrillated cellulose and oxidized-microfibrillated cellulose for improving paper sheets properties of unbeaten softwood and bagasse pulps, **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 64, p 9-15 , Feb. 2015.
- HENRIKSSON, M. Cellulose nanofibril networks and composites: preparation, structure and properties. **American Chemical Society Publications**. 2008. Disponível em: [https://www.kth.se/polopoly\\_fs/1.151407!/Menu/general/column-content/attachment/Henriksson\\_PhD.pdf](https://www.kth.se/polopoly_fs/1.151407!/Menu/general/column-content/attachment/Henriksson_PhD.pdf). Acesso em: 16 mar. 2017.
- HIASA, S. et al. Isolation of cellulose nanofibrils from mandarin (Citrus unshiu) peel waste. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 62, p. 280-285, Dec. 2014.
- HU, C. et al. Optimizing cellulose fibrillation for the production of cellulose nanofibrils by a disk grinder. **Holzforschung**, Berlin, v. 69, n. 8, p. 993-1000, May 2015.
- HUANG, L. et al. Sustainable Use of Coffee Husks For Reinforcing Polyethylene Composites. **Journal of Polymers and the Environment**. New York, p. 1-11, Article in Press, Dec. 2016.

HUBBE, M. A. et al. Cellulose nanocomposites: a review. **BioResources**, Raleigh, v. 3, n. 3, p. 929- 980, Aug. 2008.

HULT, E. L.; IVERSEN, T.; SUGIYAMA, J. Characterization of the supermolecular structure of cellulose in wood pulp fibres. **Cellulose**, Dordrech, v. 10, n. 2, p. 103–110, Jun. 2003.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES (IBÁ). Relatório anual IBA 2016 ano base 2015. São Paulo: IBÁ, 2016. 100 p.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **LSPA- Levantamento sistemático da produção agrícola**. Rio de Janeiro, v. 26, n.1, p. 1-83, jan. 2013.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Levantamento Sistemático da Produção Agrícola - Pesquisa Mensal de Previsão e Acompanhamento das Safras Agrícolas no Ano Civil**. Rio de Janeiro, v. 30, n.1, p.1-81, 2017.

INSTITUTO DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS. Série frutas tropicais. 2. ed. Campinas, 1985. v. 3, 302 p. Available at: <<http://www.ico.org/>>. Accessed: 16 setembro. 2014.

INSTITUTO DE PESQUISA TECNOLOGIA DE SÃO PAULO S. A., **Celulose e Papel: Tecnologia de fabricação de pasta celulósica** 2.ed. São Paulo, IPT, p.46-67,1998.

JARMAN, C.G. et al. Banana fibre: a review of its properties and small-scale extraction and processing. **Tropical Science**, London, v. 19, n. 4, p. 173-185, 1977.

KHAWAS, P. et al. Thin-layer drying characteristics of kachkal banana peel (Musa ABB) of Assam, India. **International Food Research Journal**, Amsterdam, v.21, n.3, p.1011-1018, Jan. 2014.

KÄRNER, K.; ELOMAA, M.; KALLAVUS, U. Fibrillation of aspen by Alkaline cold pre-treatment and vibration milling. **Medziagotyra**, Kaunas, v. 22, n. 3, p. 358-363, Sep. 2016

KHAWAS, P.; DAS, A. I.; DEKA, S. C. Production of renewable cellulose nanopaper from culinary banana (Musa ABB) peel and its characterization. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v.86, p.102–112, Aug. 2016.

KIM, S. I. K.; LEE, E. S.; YOON, H. S. Mercerization in degassed sodium hydroxide solution. **Fibers and Polymers**, Seoul, v. 7, n. 2, p.186-190, June 2006.

KLEMM, D. et al. Nanocelluloses: A new family of nature-based materials. **Angewandte Chemi International Edition**, Weinheim, v.50, n.6, p. 5438–5466, June 2011.

KOLAKOVIC, R. et al. Spray-Dried Cellulose Nanofibers as Novel Tablet Excipient. **American Association of Pharmaceutical Scientists**, Arlington, v. 12, n. 4, p. 1366-1373, Dec. 2011.



- KOSE, R.; YAMAGUCHI, K.; OKAYAMA, T. Influence of addition of fine cellulose fibers on physical properties and structure of paper. **Sen'i Gakkaishi**, v. 71, n. 2, p. 85-90, 2015.
- KULKARNI, A.G et al. Studies on the moisture sorption of coir fibres. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 28, n. 2, p. 625–32, Feb. 1983.
- KUMAR, R.; WYMAN, C.E. Effects of cellulase and xylanase enzymes on the deconstruction of solids from pretreatment of poplar by leading technologies. **Biotechnology Progress**, Hoboken, v. 25, n. 2, p. 302–314, Mar. 2009.
- KROL, L. F. et al. Microfibrillated cellulose-SiO<sub>2</sub> composite nanopapers produced by spray deposition. **Journal of Materials Science**, New York, v. 50, n. 11, p. 4095-4103, June 2015.
- LAVOINE, N.; DESLOGES, I.; BRAS, J. Microfibrillated cellulose coatings as new release systems for active packaging. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, n.103, v. 1, p. 528-537, Mar. 2014.
- LEE, H. V.; HAMID, S. B. A.; ZAIN, S. K. Review. Conversion of lignocellulosic biomass to nanocellulose: structure and chemical process. **Scientific World Journal**, New York, v.14, n. 631013, p.20, Aug. 2014.
- LEE, L.; NORTON, I. T. Comparing droplet break-up for a high-pressure valve homogenizer and a microfluidizer for the potential production of food-grade nanoemulsions. **Journal of Food Engineering**, London, v. 114, n. 2, p. 158-163, Jan. 2013.
- LEITE, A. L. M. P.; ZANON, C. D.; MENEGALLI, F.C. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from cassava root bagasse and peelings. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v.157, p. 962-970, Feb. 2017.
- LI, F.; MASCHERONI, E.; PIERGIOVANNI, L. The potential of nanocellulose in the packaging field: a review. **Packag Technol Sci**, v.28p.475–508, Jan. 2015.
- LUDUEÑA, L.N. et al. **Extraction of cellulose nanowhiskers from natural fibers and agricultural byproducts**. **Fibers Polym**, Seoul, v. 14, n. 7, p. 1118–1127, Jul. 2013.
- LU, J.; WANG, T.; DRZAL, L. T. Preparation and properties of microfibrillated cellulose polyvinyl alcohol composite materials. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, OXFORD, v. 39, n. 5, p. 738–746, May 2008.
- LUU, W. T.; BOUSFIELD, D. W.; KETTLE, J. **Application of nano-fibrillated cellulose as a paper surface treatment for inkjet printing**. PaperCon, 2011a. Disponível em: <<http://www.tappi.org/content/events/11papercon/documents/212.517.pdf>>. Acesso em: 10 set. 2014.
- LUU, W. T.; RICHMOND, F.; BILADEAU, M.; BOUSFIELD, D. W.; Nano-fibrillated cellulose as a paper surface treatment for inkjet printing. In: TAPPI INTERNATIONAL

CONFERENCE ON NANOTECHNOLOGY FOR RENEWABLE MATERIALS. 2011, Washington. **Proceedings...** Washington: Tappi, 2011b. CD ROM.

LI, K. et al. Analysis of the chemical composition and morphological structure of Banana pseudostem. **Bioresources**, Oxford, v. 5, n. 2, p. 576-585, Feb. 2010.

MALTA, M.R. et al. Mathematical models applied to the optimisation of mixtures in the production of silage from coffee by-products. **Revista Ciencia Agronomica**, Fortaleza, v. 48, n. 2, p. 389-394, abr-jun. 2017.

MARQUES, G. et al. 2010. Evaluation of the chemical composition of different non-woody plant fibres used for pulp and paper **manufacturing**, **The Open Agriculture Journal**, Toasj, v. 4, p. 93–101, 2010.

MATIELO, J.B. O. **Café do cultivo ao consumo**. São Paulo: Globo, 1991. Cap 6, p. 237-317. Processamento, classificação, industrialização e consumo de café.

MOON, R. J. et al. Cellulose nanomaterials review: Structure, properties and nanocomposites. **Chemical Society Reviews**, Cambridge, n. 40, v. 7, p. 3941-3994, 2011.

MENDES, R.F. et al. Effect of the incorporation of coffee husks on the physico-mechanical properties of Eucalyptus urophylla S.T. Blake particleboards. **Ciencia e Agrotecnologia**, Lavras, v. 34, n. 3, p. 610-617, May/June 2017.

MEYABADI, T. F.; DADASHIAN, F. Optimization of enzymatic hydrolysis of waste cotton fibers for nanoparticles production using response surface methodology. **Fibers and Polymers**, Seoul, v.13, n.3, p. 313-321, Mar. 2012.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO (MAPA). <http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/cafe/saiba-mais>, acessado em 22 de novembro de 2016.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. Novel hybrid coupling agent as adhesion promoter in natural fiber reinforced powder polypropylene composites. **Journal of Polymer and Environment**, New York, v. 10, n. 1-2, p.19-26, Dec. 2002.

MOHANTY, A. K. et al. Biopolymers, and Biocomposites: An Introduction. In: Mohanty, A. K.; Misra, M.; Drzal, L. T. Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites. Boca Raton: Taylor & Francis, Bristol, 2005.

MOON, R. J. et al. Cellulose nanomaterials review: Structure, properties and nanocomposites . **Chemical Society Reviews**, Cambridge, v. 40, n. 7, p. 3941-3994, May 2011.

MOREIRA, R. S. **Banana: teoria e práticas de cultivo**. Campinas: Fundação Cargil, 1987. 335 p.

\_\_\_\_\_. \_\_\_\_\_. 2. ed. São Paulo: Fundação Cargill, 1999. 1 CD-ROM.

- MUKWAYA, V. et al. An environmentally friendly method for the isolation of cellulose nano fibrils from banana rachis fibers. **Textile Research Journal**, London v. 87, n. 1, p. 81-90, Dec. 2017
- MUKHOPADHYAY S, et al. Banana fibers – variability and fracture behaviour. **Journal of Engineered Fibers and Fabrics**, Cary, v. 3, n. 2, p.39-45, June 2008.
- NAKAGAITO, A. N.; YANO, H. The effect of morphological changes from pulp fiber towards nano-scale fibrillated cellulose on the mechanical properties of high-strength plant fiber based composites. **Appl Phys A Mat Sci Process**, New York, n. 4, n. 78, p. 547–552, Mar. 2004.
- NGUYEN, H. D. et al. A Novel method for preparing microfibrillated cellulose from bamboo fibers. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, Valencia, v. 4, n. 1, Feb. 2013.
- NYSTROM, G. et al. A Nanocellulose Polyrrole Composite Based on Microfibrillated Cellulose from Wood. **Journal of Physics Chemistry B**, Uppsala, v. 114, n. 12, p. 4178-4182, Mar. 2010.
- OLIVEIRA, F. M. V. et al. Industrial-scale steam explosion pretreatment of sugarcane straw for enzymatic hydrolysis of cellulose for production of second generation ethanol and value-added products. **Bioresource Technology**, Oxford, v.130, p.168,- 173, Febr. 2013.
- OLIVEIRA L. S.; FRANCA A. S. An overview of the potential uses for coffee husks. **Coffee in Health and Disease Prevention**, v. 31, p. 283–291, Dec. 2015.
- OWOLABI, A. W. T. et al. Effect of alkaline peroxide pre-treatment on microfibrillated cellulose from oil palm fronds rachis amenable for pulp and paper and bio-composite production. **BioResources**, Raleigh, v. 11, n. 2, p. 3013-3026, May. 2016.
- OKUBO, K.; FUJII, T.; THOSTENSON, E. T. Multi-scale hybrid biocomposite: Processing and mechanical characterization of bamboo fiber reinforced PLA with microfibrillated cellulose. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Oxford, v. 40, n. 4, p. 469-475, Apr. 2009.
- PÄÄKKÖ, M. et al. Enzymatic Hydrolysis Combined with Mechanical Shearing and High-Pressure omogenization for Nanoscale Cellulose Fibrils and Strong Gels. **Biomacromolecules**, Washington, v. 8, n. 6, p. 1934-1941, May. 2007.
- PANDEY, A. et al. Biotechnological potential of coffee pulp and coffee husk for bioprocesses. **Biochemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 6, n. 2, p. 153-162, Oct. 2000.

- PANDEY, A.; SOCCOL, C. R. Bioconversion of biomass: a case study of lignocellulosic bioconversions in solid state fermentation. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, New York, v. 41, n. 4, p. 379-390, Aug. 1998.
- PANDEY, A. et al. Biotechnological potential of coffee pulp and coffee husk for bioprocesses. **Biochemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 6, n. 2, p. 153–162, Oct. 2000.
- PANYAM, J.; LABHASETWAR, V. Biodegradable nanoparticles for drug and gene delivery to cells and tissue. **Advanced Drug Delivery Reviews**, Philadelphia, v. 64, p. 61-71, Dec. 2012.
- PARASCANU, M.M. et al. Valorization of Mexican biomasses through pyrolysis, combustion and gasification processes. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 71, p. 509-522, May 2017.
- PATEL, R. J.; ANGADIYAVAR, C. S.; RAO, Y. S. Nonwood fiber plants for paper making - a review. In: **NONWOOD plant fiber pulping**. Atlanta: TAPPI, 1985. p. 77-90. (Progress report,15).
- PATIL, N. V.; NETRAVALI, A. N. Microfibrillated cellulose-reinforced nonedible starch-based thermoset biocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 133, n. 45, May 2016.
- PELLISSARI, F.M.; SOBRAL, P.J.D.A.; MENEGALLI, F.C. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from banana peels. **Cellulose**, Dordrecht, v.21, n.1, p. 417-432, Feb. 2014.
- PEREIRA FILHO, J. M. et al. “Efeito do Tratamento com Hidróxido de Sódio sobre a Fração Fibrosa, Digestibilidade e Tanino do Feno de Jurema-Preta (*Mimosa tenuiflora*. Wild)”. **R. Bras. Zootec**, Viçosa, v. 32, n.1, p.70-76, Jan./Feb 2003.
- PEREIRA, A.L.S. et al. Improvement of polyvinyl alcohol properties by adding nanocrystalline cellulose isolated from banana pseudostems . **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 112, n. 4, p.165-172, Nov. 2014a.
- PEREIRA, L. **Desenvolvimento de bionanocompósitos e aplicação na conservação de mandioquinha salsa**. 2014. 118 p. (Dissertação de mestrado em Ciência dos Alimentos)- Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2014b.
- POTULSKI, D. C. et al. The influence of incorporation of microfibrillated cellulose on mechanical strength properties of paper. **Scientia Forestalis/Forest Sciences**, Piracicaba, v. 42, n. 103, p. 345-351, Sep. 2014.
- POTULSKI, D. C. et al. Characterization of fibrillated cellulose nanofilms obtained at different consistencies. **Scientia Forestalis**, Piracicaba v. 44, n. 110, p. 361-372, Jun. 2016.

PU, Y. et al. Assessing the molecular structure basis for biomass recalcitrance during dilute acid and hydrothermal pretreatments. **Biotechnology for Biofuels**, London, v. 6, n. 1, Jan. 2013.

ROJAS, M. L. B. **Caracterização de fibras de bananeira “nanição”(Musa Grupo AAa, “Giant Cavendish”) como possível matéria prima para a produção de pasta celulósica para a fabricação de papel.** Brasil, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo-IPT, DPF- Agrupamento de celulose e Papel, 1996.

RODRÍGUEZ, A. A.; ROSAL, A. B.; JIMÉNEZ, L. A. Biorefinery of agricultural residues by fractionation of their components through hydrothermal and organosolv processes. **Afinidad**, Barcelona, n. 67, n. 545, p. 14–19, Jan. 2010.

SAENGER, M. et al. Combustion of coffee husks. **Renewable Energy**, Oxford, v. 23, n.1, p. 103-121, May 2001.

SAITO T.; ISOGAI A. TEMPO-Mediated Oxidation of Native Cellulose. The Effect of Oxidation Conditions on Chemical and Crystal Structures of the Water-Insoluble Fractions. **Biomacromolecules**, Washington, v. 5, n. 5, p. 1983 – 1989, Jul. 2004.

SAMEI, N. et al. Na Investigation on the effect of hot mercerization on cotton fabrics made up of open-end yarns. **Journal of Applied Science**, Dubai, v. 8, n. 22, p. 4204-4209, May 2008.

SANTA-MARIA, M. et al. Assessing the feasibility of biofuel production from lignocellulosic banana waste in rural agricultural communities in Peru and Colombia. **BioEnergy Research**, New York, v. 6, n.3, p.1000 –1011, Sep. 2013.

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

SEHAQUI, H. et al. Wood cellulose biocomposites with fibrous structures at micro- and nanoscale. **Composites Science and Technology**, Oxford, n. 71, n. 3, p. 382-387, Feb. 2011.

SEYED R. D. et al. Effects of bagasse microfibrillated cellulose and cationic polyacrylamide on key properties of bagasse paper. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 99, n. 2, p. 311-318, Jan. 2014.

SHAOLIANG, X. et al. Poly(vinyl alcohol) films reinforced with nanofibrillated cellulose (NFC) isolated from corn husk by high intensity ultrasonication, **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 136, n. 20, p. 1027-1034, Jan. 2016.

SIRÓ, I.; PLACKETT, D. Microfibrillated cellulose and new composite materials: a review. **Cellulose**, Dordrecht, v. 17, n. 3, p. 459-464, Jun. 2010.

SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÃO FLORESTAL. **Recursos Florestais. As Florestas Plantadas**. Disponível em: <<http://www.florestal.gov.br/snif/recursos-florestais/as-florestas-plantadas>>. Acesso em: 23 set. 2015.

SILVA, D.J.; D' ALMEIDA, M.L.O. Cellulose whiskers. **O papel**, v.70, n.7, p.34-52, 2009.

SILVA, R. et al. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, São Palo, v. 32, n.3, p. 661-671, Abr. 2009.

SJOSTROM, E. **Wood chemistry. Fundamentals and Applications**. Orlando Academic Press, 1981. 223p.

SOFFNER, M. L. A. P. **Produção de polpa celulósica a partir de engaço de bananeira**. 2001. 56 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiróz”, Piracicaba, 2001.

SOUZA, A. T. de. **Aspectos econômicos da cultura da banana**. Disponível em: <[http://cepa.epagri.sc.gov.br/agorindicadores/opiniaio/analise\\_banana.htm](http://cepa.epagri.sc.gov.br/agorindicadores/opiniaio/analise_banana.htm)> Acesso em: 12 maio 2008.

SOUZA, S. F. **Obtenção de nanofibras de curauá e aplicação como reforço em compósitos baseados em PVA**. 2010, 80p. (Dissertação Mestrado em Agrônoma) Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2010.

SPENCE. et al. Aspects of Raw Materials and Processing Conditions on the Production and Utilization of Microfibrillated Cellulose. In: INTERNATIONAL CONFERENCE OF NANOTECHNOLOGY FOR THE FOREST PRODUCTS INDUSTRY. TECHNICAL ADVANCES AND APPLICATIONS IN NANOTECH PRODUCTS. Otaniemi, Espoo, 2010. < Disponível em: <http://www.tappi.org/content/events/10nano/papers/24.1.pdf>>. Acesso em: 09 out. 2016.

SPENCE, K. L. et al. A comparative study of energy consumption and physical properties of microfibrillated cellulose produced by diferente processing methds. **Cellulose**, Burcharest, v.18, n. 4, p. 1097-1111, Aug. 2011.

SPENCE, K. L. Processing and Properties of Microfibrillated Cellulose. 2011. 269p. Dissertação (PhD Forest Biomaterials) - North Carolina State University.

STELTE, W.; SANADI, A.R. Preparation and Characterization of Cellulose Nanofibers from Two Commercial Hardwood and Softwood Pulps. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 48, n. 24, p. 11211–11219, Oct. 2009.

STENSTAD, P. et al. Chemical surface modifications of microfibrillated cellulose. **Cellulose**, Bucharest, v. 15, n.1, p. 35–45, Feb. 2008.

SUEIRO, A.C. et al. Biodegradable films of cassava starch, pullulan and bacterial cellulose. **Química Nova**, São Paulo, v. 39, n. 9, p. 1059-1064, Nov. 2016.

SYVERUD, K.; STENIUS, P. Strength and barrier properties of MFC films. **Cellulose**, Bucharest, v. 16, n.1, p. 75-86, Feb. 2009.

SYVERUD, K. et al. A comparative study of Eucalyptus and *Pinus radiata* pulp fibres as raw materials for production of cellulose nanofibrils. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 84, p. 1033–1038, Mar. 2011.

TALEBNIA, F.; KARAKASHEV, D.; ANGELIDAKI, I. Production of bioethanol from wheat straw: an overview on pretreatment, hydrolysis and fermentation. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 101, n. 13, p. 4744–4475, Jul. 2010.

TAIPALE, T. et al. Effect of microfibrillated cellulose and fines on the drainage of kraft pulp suspension and paper strength. **Cellulose**, Dordrecht, v. 17, n. 5, p. 1005-1020, Oct. 2010.

TARRÉS, Q. et al. The suitability of banana leaf residue as raw material for the production of high lignin content micro/nano fibers: From residue to value-added products. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 99, p. 27-33, May 2017.

TKACHEVA, N. et al. Modification of cellulose as a promising direction in the design of new materials. **Polym Sci Ser B**, New York, v. 55, p. 409–429, July 2013.

TIBOLLA, H.; PELISSARI, F.M.; MENEGALLI, F.C. Cellulose nanofibers produced from banana peel by chemical and enzymatic treatment. **LWT - Food Science and Technology**, London, v. 59, n. 2, p. 1311-1318, Dec. 2014.

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

TONOLI, G.H.D. et al. Cellulose micro/nanofibres from Eucalyptus kraft pulp: Preparation and properties. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 89, n. 1, p. 80-88, Jun. 2012.

TONOLI, G.H.D. et al. Properties of cellulose micro/nanofibers obtained from eucalyptus pulp fiber treated with anaerobic digestate and high shear mixing. **Cellulose**, Dordrech, v. 23, n. 2, p. 1239-1256, Apr. 2016.

TURBAK, A.; SNYDER, F.; SANDBERG, K. Microfibrillated cellulose: a new cellulose product: properties, uses, and commercial potential. **J Appl Polym Sci Appl Polym Symp**, Hoboken, v.3, n.7, p.815–827, Jan, 1983.

URREGO YEPES, W. et al. Study of mechanical and physical properties of LLDPE-G-MA injection grade reinforced with coffee husk post-industrial waste. **Journal of Composite Materials**, London, v. 51, n. 3, p. 419-429, Apr. 2017.

VALLADARES, J., PORRES, C., ROLZ, C. Obtención de papel y productos afines del tallo del banano. In: REUNIÓN TÉCNICA, PLANEAMIENTO Y ORGANIZACIÓN DEL

PROGRAMA CORDINADO DE INVESTIGACIONES, 1, 1978, Palmira. **Memórias...**  
Palmira: UPEB, 1978. p.184-191.

VALDEBENITO, F. et al. On the nanofibrillation of corn husks and oat hulls fibres.  
**Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 95, n.1, p. 528-534, Jan. 2017.

VARDHINI, K. J. V. et al. Optimisation of alkali treatment of banana fibres on lignin removal . **Indian Journal of Fibre and Textile Research**, New Delhi, v. 41, n.2, p. 156-160, Jun. 2016.

VELÁSQUEZ-COCK, J. et al. Influence of combined mechanical treatments on the morphology and structure of cellulose nanofibrils: Thermal and mechanical properties of the resulting films. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 85, p. 1-10, Jul. 2016a.

VELÁSQUEZ-COCK, J. et al. Influence of the maturation time on the physico-chemical properties of nanocellulose and associated constituents isolated from pseudostems of banana plant c.v. Valery. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 83, p. 551-560, May 2016b.

VIANA, L. C. **Desenvolvimento de filmes celulósico nanoestruturados a partir de fibras de *Pinus sp.*** 2013. 124p. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

ZHAO, X.; ZHANG, L.; LIU, D. Biomass recalcitrance. Part II: Fundamentals of different pre-treatments to increase the enzymatic digestibility of lignocellulose. **Biofuels Bioproducts & Biorefining-Biofpr**, Hoboken, v. 6, n. 5, p. 561, Jun. 2012.

ZHANG, J. et al. Microfibrillated cellulose from bamboo pulp and its properties. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v.39, p. 78-83, Apr. 2012.

ZULUAGA R et al. Cellulose microfibrils from banana farming residues: isolation and characterization. **Cellulose**, Dordrecht, v. 14, n.6, p.585–592, Dec. 2007.

ZULUAGA, R. et al. Cellulose microfibrils from banana rachis: Effect of alkaline treatments on structural and morphological features. **Carbohydrate Polymers**, Kidlington, v. 76, n.1, p. 51–59, Mar. 2009.

WANG, H.; LI, D.; ZHANG, R. Preparation of ultralong cellulose nanofibers and optically transparente nanopapers derived from waste corrugated paper pulp, **BioResources**, Raleigh, v. 8, n. 1, p. 1374-1384, Nov. 2013.

WANG. B.; SAIN, M. Isolation of nanofibres from soybean source and their reinforcing capability on synthetic polymers. **Composites Science and Technology**, Netherlands, v. 67, n. 11-12, p. 2521-2527, Sep. 2007.

WANG, Q. Q et al. Morphological development of cellulose fibrils of a bleached eucalyptus pulp by mechanical fibrillation. **Cellulose**, Dordrecht, v. 19, n. 5, p. 1631-1643, Oct. 2012.



WANG, W. et al. Production of cellulose nanofibrils from bleached eucalyptus fibers by hyperthermostable endoglucanase treatment and subsequent microfluidization. **Cellulose**, Dordrecht, n. 22, v. 1, p. 351-361, Feb. 2015.

WANG, W. et al. Endoglucanase post-milling treatment for producing cellulose nanofibers from bleached eucalyptus fibers by a supermasscolloider. **Cellulose**, Dordrecht, v. 23, n. 3, p. 1859-1870, Jun. 2016.

WEYENBERG, I. V. et al. Improving the properties of UD flax fibre reinforced composites by applying an alkaline fibre treatment. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing** Oxford, v. 37, n. 9, p.1368–1376, sept. 2006.

WILSON, L. et al. Coffee husks gasification using high temperature air/steam agent. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 91, n. 10, p. 1330-1337, Oct. 2010.

YANO, H.; NAKAGAITO, A. N. The effect of morphological changes from pulp fiber towards nano-scale fibrillated cellulose on the mechanical properties of high-strength plant fiber based composites. **Applied Physics A – Materials Science & Processing**, New York, v. 78, n. 4, p. 547-552, Mar. 2004.

YU, Y.; LOU, X.; WU, H. Some recent advances in hydrolysis of biomass in hot-compressed water and its comparisons with other hydrolysis methods. **Energy and Fuels**, Washington v. 22, n. 1, p. 46-60, Jan. 2008.

**SEGUNDA PARTE – ARTIGOS**

**ARTIGO 1 - EFEITO DOS PRÉ-TRATAMENTOS QUÍMICOS NAS FIBRAS DE  
PSEUDOCAULE DE BANANEIRA E CASCA DE CAFÉ VISANDO À PRODUÇÃO  
DE NANOFIBRILAS DE CELULOSE**

**ARTIGO FORMATADO DE ACORDO COM A NBR 6022 (ABNT, 2003),  
conforme orientação do Manual de Normalização da UFLA.**

## EFEITO DOS PRÉ-TRATAMENTOS QUÍMICOS NAS FIBRAS DE PSEUDOCAULE DE BANANEIRA E CASCA DE CAFÉ VISANDO À PRODUÇÃO DE NANOFIBRILAS DE CELULOSE

### RESUMO

O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito dos pré-tratamentos químicos (alcalino e branqueamento/alcalino) nas propriedades físicas, químicas e térmicas das fibras de pseudocaule de bananeira e casca de café, visando à produção de nanofibrilas de celulose e comparando-as com as nanoestruturas obtidas da polpa comercial de eucalipto (espécie previamente tratada industrialmente). As fibras de pseudocaule e casca de café foram submetidas a tratamento alcalino com NaOH (hidróxido de sódio) e tratamento de branqueamento/alcalino ( $H_2O_2$  e NaOH). Para comprovar a eficiência dos tratamentos químicos, as amostras foram avaliadas segundo seu rendimento e conforme suas propriedades morfológicas, físico-químicas, térmicas e microestruturais, antes e após os tratamentos. Na etapa seguinte, as fibras pré-tratadas foram submetidas ao processo mecânico de desfibrilação por cisalhamento, sendo caracterizadas por meio de análises morfológicas (MEV/FEG), microestruturais (DRX) e térmicas (TG/DTG). As análises foram realizadas de acordo com o número de passagens das suspensões aquosas de nanofibrilas (20 e 40) pelo *grinder Super Masscolloider Masuko*. Os tratamentos se mostraram eficientes na retirada dos constituintes não celulósicos (lignina e hemicelulose) das fibras. Promovendo alterações, tanto na sua estrutura física, quanto morfológica, tornando-as mais estáveis termicamente com estruturas mais organizadas. As análises também revelaram que a metodologia utilizada não foi capaz de promover a transformação da celulose I em celulose II. O aumento do número de passagens das suspensões de nanofibrilas, de 20 para 40, através do *grinder*, proporcionou uma redução de cerca de ~16% para as nanofibrilas de pseudocaule de bananeira, ~59% para a casca de café, ~32% para a polpa Kraft de eucalipto no valor de seu diâmetro, no entanto, não houve variações consideráveis nos valores de cristalinidade e estabilidade térmica. Os resultados encontrados revelaram que é possível produzir nanoestruturas a partir do pseudocaule da bananeira e da casca do café, pré-tratados quimicamente, com características interessantes para serem utilizadas como agente de reforço em matrizes poliméricas para várias aplicações.

**Palavras-chave:** nanofibrilas de celulose, resíduos lignocelulósico, tratamento químico.

**EFFECT OF CHEMICAL PRE-TREATMENTS IN PSEUDOSTEM BANANEIRA  
FIBERS AND COFFEE HUSK FOR THE PRODUCTION OF CELLULOSE  
NANOFIBRILLAS**

**ABSTRACT**

The main objective of this work was to evaluate the effect of chemical (alkaline and bleaching / alkaline) pre-treatments on the physical, chemical and thermal properties of banana pseudocaule fibers and coffee husks, aiming at the production of cellulose nanofibrils and comparing them With the nanostructures obtained from commercial pulp of eucalyptus species previously treated industrially). The pseudocaule and coffee husk fibers were subjected to alkaline treatment with NaOH (sodium hydroxide) and bleaching / alkaline treatment (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and NaOH). To verify the efficiency of the chemical treatments, the samples were evaluated according to their performance and according to their morphological, physico-chemical, thermal and microstructural properties, before and after the treatments. In the next step, the pretreated fibers were submitted to the mechanical process of shear defibrillation, being characterized by morphological (SEM / FEG), microstructural (XRD) and thermal (TG / DTG) analyzes. The analyzes were performed according to the number of passes of the aqueous suspensions of nanofibrils (20 and 40) by the Super Masscolloider Masuko grinder. The treatments were efficient in the removal of non-cellulosic constituents (lignin and hemicellulose) from the fibers. Promoting changes in both their physical and morphological structure, making them more thermally stable with more organized structures. The analyzes also revealed that the methodology used was not able to promote the transformation of cellulose I into cellulose II. The increase in the number of passes of the nanofibrils suspensions, from 20 to 40, through the grinder, provided a ~16% reduction for the banana pseudocane nanofibrils, ~ 59% for the coffee husk, ~ 32% for The eucalyptus kraft pulp in the value of its diameter, however, there were no considerable variations in the values of crystallinity and thermal stability. The results showed that it is possible to produce nanostructures from the pseudocaule of banana and coffee bark, pretreated chemically, with interesting characteristics to be used as a reinforcing agent in polymer matrices for various applications.

**Keywords:** cellulose nanofibrils, lignocellulosic residues, chemical treatment.

## 1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, as indústrias vêm passando por diversas mudanças no que se refere à busca de novas matérias-primas para confecção de produtos cada vez mais sustentáveis. Neste contexto, a utilização de resíduos da cadeia produtiva vem ganhando espaço. Dentre esses produtos destacam-se as nanofibrilas de celulose, que apresentam propriedades únicas e um vasto campo de aplicação (IOELOVICH et al., 2008). A designação nanofibrilas é considerada um termo tecnológico para descrever estruturas secundárias e artificiais, com diâmetros inferiores a 100 nm e comprimentos de vários micrômetros (STELTE; SANADI, 2009; SYVERUD et al., 2011), com excelente estabilidade térmica (FUKUZUMI et al., 2019; NOGI et al., 2009), elevada relação de aspecto (MOON et al., 2011), uniforme e altamente cristalinas (YANO; NAKAGAITO; IWAMOTO, 2007).

As nanofibrilas de celulose provêm de um polissacarídeo formado por ligações de glicose, abundante e renovável. Estão inseridas em uma rede multicamada contendo hemicelulose e lignina, sendo necessária a desconstrução da parede celular por meio de processos mecânicos e/ou químicos para a sua obtenção, geralmente com dimensões que variam entre 10 a 100 nm, com a preservação de grande parte da fase amorfa. Apresenta facilidade quanto ao seu preparo e múltiplas aplicações (ALILA et al., 2013). Devido às suas excelentes características, as nanofibrilas de celulose têm sido utilizadas em diversos materiais como nanocompósitos (FONSECA et al., 2016; PEREIRA et al., 2014; ABRAHAM et al., 2013), *nanopapers* (YAGYU et al., 2015; CUNHA et al., 2014; SALAJKOVA et al., 2013) e embalagens (AMINI et al., 2016; SONI et al., 2016; PEREIRA et al., 2015).

Uma das etapas iniciais mais importantes para se obter êxito na separação das fibras, visando a obtenção da nanofibrila de celulose, bem como reduzir o consumo de energia durante o processo, é a remoção dos constituintes não celulósicos, tais como: lignina, extrativos e hemiceluloses da parede celular, tornando a celulose o componente majoritário das fibras lignocelulósicas (FARUK et al., 2012; IWAMOTO et al., 2008; MORÁN et al., 2008). A remoção da lignina e das hemiceluloses por meio dos pré-tratamentos é citada por vários autores como uma das etapas mais importantes na obtenção das nanofibrilas, uma vez que esses componentes atuam como um aglomerante em torno dos feixes de fibras,

dificultando sua individualização (DUFRESNE; CAVAILLÉ; VIGNON, 1997; DINAND et al., 1999; NAKAGAITO; YANO, 2004).

Entretanto, para Iwamoto et al. (2008), a presença da hemicelulose pode facilitar a obtenção da nanofibrila de celulose durante o tratamento mecânico da polpa, aumentando as propriedades físicas dos nanocompósitos obtidos. A remoção da lignina intracristalina e intercristalina e outras substâncias superficiais cerosas pelo tratamento alcalino aumenta substancialmente a possibilidade de ligação mecânica e química (FARUK et al., 2012), mostrando desta forma a importância de se realizar um adequado pré-tratamento químico nas fibras lignocelulósicas. Para a remoção desses constituintes são utilizados pré-tratamentos alcalinos, mercerização e branqueamento (VARDHINI et al., 2016; GONÇALVES et al., 2015; FARUK et al., 2012), dentre outros.

Segundo Zimmermann, Bordeanu e Strub (2010), o mais importante para o potencial como reforço é a qualidade de fibrilação. Sendo essa obtida pela escolha adequada de um pré-tratamento químico e matéria-prima. A matéria-prima mais utilizada para a produção da nanofibrila de celulose é a madeira (CARRASCO, 2011), entretanto é crescente o número de publicações sobre o isolamento da nanofibrila de celulose a partir de diferentes fontes lignocelulósicas como: bagaço de cana-de-açúcar (MANDA; CHAKRABARTY, 2011), bambu (ZANGH et al., 2012), cânhamo, juta, folhas de sisal e abacá (ALILA et al., 2013), sisal (SIQUEIRA et al., 2011), ráquis de bananeira (ZULUAGA et al., 2009), dentre outras.

Todavia, faltam estudos consolidados a respeito do processo produtivo individualizado para cada fibra lignocelulósica. Mediante esse fato, este trabalho objetivou avaliar o efeito dos diferentes pré-tratamentos químicos (alcalino e branqueamento/alcalino) nas propriedades de fibras de pseudocaule de bananeira e casca de café e sua influência na produção de nanofibrilas de celulose em diferentes passagens pelo *grinder* (20 e 40 passagens) e compará-las às fibras tratadas industrialmente (polpa Kraft de eucalipto).

## **2 MATERIAIS E MÉTODOS**

### **2.1 Matérias-primas**

O pseudocaule de bananeira (*Musa* sp.) e a casca de café foram coletados na Universidade Federal de Lavras, latitude 21° 14 'S, longitude 45° 00 W e cerca de 900 m de altura. O pseudocaule foi desfibrilado manualmente e seco em condições ambientais

(aproximadamente 25°C e 70% UR). Tanto o pseudocaule de bananeira, quanto a casca de café foram transformados em pequenas partículas por meio do moinho de martelo e posteriormente separadas em peneiras sobrepostas de 40 e 60 mesh, sendo utilizada para o trabalho somente a fração retida na peneira de 60 mesh, em seguida essas partículas foram secas em estufa a 60°C por um período de 24 h, para a realização dos tratamentos químicos (alcalino e branqueamento/alcalino) posteriormente.

A polpa Kraft branqueada de eucalipto de origem comercial foi fornecida pela empresa Suzano Papel e Celulose.

## **2.2 Tratamento alcalino**

O tratamento alcalino foi realizado de acordo com a metodologia descrita por Pereira et al. (2010), com algumas adaptações. Para tanto, as fibras de pseudocaule de bananeira e casca de café foram pesadas, utilizando-se 5 g de fibra bruta para um volume de 100 mL de solução de NaOH 5% (m/v) a 80° C sob agitação de 1500 rpm durante 2 h.

Após essa etapa, as amostras foram lavadas com água comum até o pH se ajustar a 7,0 para retirada do produto. Por meio da filtragem a vácuo retirou-se o excesso de umidade. Decorrido esse processo, essas amostras foram secas em estufa de recirculação de ar a 50°C durante um período de 24 h.

## **2.3 Branqueamento e tratamento alcalino**

Para o branqueamento, utilizou-se a metodologia descrita por Pereira et al. (2010), com algumas adaptações, onde as amostras provenientes do tratamento alcalino foram pesadas e para cada 5 g de fibras foram utilizadas um volume de 100 mL de solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 24% (v/v) e NaOH 4% (m/v), a uma temperatura de 80°C, sob agitação 1500 rpm durante 2 h. Após o tratamento, as amostras foram lavadas para a retirada completa dos produtos químicos e secas em estufa a 50°C até peso constante.

## **2.4 Obtenção das nanofibrilas de celulose**

Após os tratamentos químicos, as amostras foram dispersas em água a uma concentração de 2% massa seca (IWAMOTO et al., 2008), pois a 1% de concentração não foi observada a geração de nanofibrilas para a casca de café na quantidade de ciclo

estipulados. As nanofibrilas foram produzidas conforme sugerido por Guimarães Jr. et al. (2015a) e Bufalino et al. (2015). Essa solução foi agitada a 2000 rpm em um agitador mecânico durante 10 minutos para obtenção de uma suspensão aquosa de fibras homogeneizadas. Após essas etapas, as diferentes soluções aquosas foram processados em um desfibrilador mecânico modelo *Super Masscolider (Masuko®)*, a 1600 rpm, utilizando abertura entre os discos de 0,01 mm. Alíquotas de 40 mL da suspensão de nanofibrilas foram retiradas do desfibrilador mecânico após 20 e 40 passagens através de seus discos, para posterior caracterização e análises de suas propriedades (morfológicas, cristalinidade e térmicas).

## 2.5 Caracterização das fibras

### 2.5.1 Rendimento e caracterização morfológica

A eficiência dos tratamentos químicos foi avaliada em função do rendimento, sendo determinado em função da massa seca conforme a equação 1.

$$\text{Rendimento (\%)} = \left( \frac{\text{massa inicial}}{\text{massa final}} \right) * 100 \quad (1)$$

A morfologia das fibras foi investigada utilizando a microscopia eletrônica de varredura, objetivando a visualização dos efeitos da remoção de lignina, hemicelulose e outros componentes que envolviam as fibras antes e após os tratamentos químicos, utilizando o microscópio eletrônico de varredura (MEV) LEO EVO 40 XVP. Todas as amostras foram submetidas ao processo de metalização por *sputtering*, com deposição de um filme de ouro sobre a superfície das fibras.

Para a determinação do diâmetro das nanofibrilas de celulose foi utilizado o software Image J®, no qual as dimensões foram mensuradas utilizando-se a ferramenta *measure*.

### 2.5.2 Caracterização física e química

A densidade básica das fibras do pseudocaule de bananeira e casca de café tratadas e não tratadas em conjunto com a polpa Kraft de eucalipto foi determinada de acordo com a metodologia descrita por Vital (1984).



As fibras (pseudocaule de bananeira e casca de café) natura, com tratamento alcalino e com tratamento de branqueamento/alcalino foram caracterizadas quimicamente, objetivando avaliar o efeito dos tratamentos na composição química, por meio da quantificação dos teores de extrativos, lignina, cinzas, celulose, holocelulose e hemicelulose. Sendo os teores de extrativos totais determinados com base na NBR 14853 (ABNT, 2010), enquanto os teores de lignina foram obtidos de acordo NBR 7989 (ABNT, 2010) e cinzas de acordo com NBR 13999 (ABNT, 2003), e de celulose determinado com base na metodologia descrita por Keneddy, Phillips e Williams (1987) e holocelulose de acordo com Browning (1963). A diferença entre os valores de holocelulose e de celulose corrigidos forneceu os teores de hemicelulose, sendo esse teste realizado em triplicata.

### **2.5.3 Estabilidade térmica**

As mudanças no comportamento térmico das fibras frente aos diferentes tratamentos químicos e as mudanças frente aos diferentes tratamentos (20 e 40 passagens pelo *grinder*) nas nanofibrilas de celulose foram avaliadas empregando a técnica de TGA, utilizando-se um analisador térmico modelo TGA Q500 (TA Instruments®) nas seguintes condições: intervalo de temperatura entre 30 °C a 600 °C, com razão de aquecimento de 10 °C/minuto, em atmosfera de nitrogênio 50 mL.minuto<sup>-1</sup> em atmosfera inerte de N<sub>2</sub>. As temperaturas iniciais de degradação (*Tonset*) e as temperaturas finais foram obtidas utilizando os pontos iniciais e finais das curvas termogravimétricas, sendo representadas pelas intersecções das linhas de extrapolação, no início e no final do evento térmico, com a tangente da curva nesses mesmos eventos. Utilizou-se a primeira derivada da curva de TG que estabelece a perda de massa em função da temperatura, para identificação dos picos característicos da degradação térmica das amostras.

### **2.5.4 Índice de cristalinidade e tamanho dos cristalitos**

Os difratogramas de raios-X das fibras de pseudocaule de bananeira e casca de café, antes e após os tratamentos químicos, juntamente com a polpa comercial de eucalipto e as nanofibrilas de celulose em 20 e 40 passagens através *grinder*, foram obtidos por meio de um difratômetro (Rigaku®) operando com 30 kV, 30 mA e radiação CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1540 \text{ \AA}$ ). O escaneamento foi realizado a uma taxa de  $2\theta/\text{min}$  de 5 a 37,5°. O índice de cristalinidade foi calculado pela relação entre a intensidade máxima obtida no pico de cristalinidade principal

do difratograma e da intensidade mínima localizada entre os dois picos cristalinos conforme a equação 2, sugerida por Segal (1959).

$$IC=(1-(I_{am}/I_c))*100 \quad (2)$$

Em que:

IC = índice de cristalinidade (%);

I<sub>c</sub> = intensidade máxima do pico cristalino localizado a 2θ = 22,6;

I<sub>am</sub> = intensidade mínima obtida entre os picos localizados a 2θ = 16,5 e a 2θ = 22,6.

As dimensões dos domínios cristalinos foram calculadas de acordo com a equação de Scherrer (1918), descrita em (3).

$$L_{hkl} = 0,94\lambda/\beta\cos\theta \quad (3)$$

Em que:

L= dimensão dos cristalitos (nm);

K= constante de Scherrer (k = 0,94);

λ= comprimento de onda da fonte de raios-X (λ = 1,54059 Å);

β= largura a meia altura no máximo de difração (plano hkl), plano (200).

### **2.5.5 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)**

Foi avaliado o efeito dos diferentes tratamentos químicos na estrutura das fibras natura, com tratamento alcalino e com tratamento de branqueamento /alcalino, utilizando para tanto a espectroscopia FTIR por transmitância. Os espectros de FTIR foram obtidos empregando-se o equipamento Irapinity-1, da marca Shimadzu<sup>®</sup>, no intervalo de frequência entre 400 e 4000 cm<sup>-1</sup> com uma resolução de 2 cm<sup>-1</sup>. As amostras foram secas a 50° C para a remoção total da umidade, sendo posteriormente incorporadas ao KBr na proporção de 1:100 (m/m), homogeneizadas e trituradas.

### **2.5.6 Caracterização das dimensões das nanofibrilas**

Para a caracterização das nanofibrilas foi utilizada a microscopia eletrônica MEV/FEG. Na qual alíquotas de 0,1 mL de amostras suspensas foram diluídas em 10 mL de

água MilliQ e dispersas utilizando equipamento de ultrassom de ponteira Branson modelo 101-147-037 (diâmetro de ponta de 1/2") operando a 50% de amplitude, por 3 min, em banho de gelo para se evitar aquecimento da amostra. A partir da solução já diluída e dispersa, fez-se nova diluição (0,1 mL em 10 mL) e nova dispersão, nas mesmas condições. Posteriormente, pingou-se uma gota da amostra duplamente diluída em placa de silício e deixou-se secar em temperatura ambiente, sendo em seguida afixada sobre um porta amostra de MEV-FEG com uso de fita condutora (carbono) e condicionada por 24 horas em dessecador.

Foi utilizado o microscópio Jeol, modelo JSM 6701, equipado com uma fonte de emissão de campo (FEG - Field Emission Gun), com modo de operação de SEI, WD: 3.00 mm, e voltagem de aceleração de 4.00 KV e corrente: 10.0 uA, com spot size (abertura de feixe): 7, sem recobrimento da amostra. Sendo avaliado o efeito das diferentes passagens pelo *grinder* na estrutura morfológica das nanofibrilas de celulose do pseudocaule de bananeira, casca de café e polpa Kraft de eucalipto. A polpa Kraft apenas serviu de meio comparativo.

### **3 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

#### **3.1 Caracterização das fibras**

##### **3.1.1 Rendimento**

Segundo Zimmermann et al. (2014), uma das formas de se avaliar a remoção de compostos instáveis como ceras, óleos, lignina e hemiceluloses é por meio de ensaio gravimétrico, com base na perda de massa após o tratamento químico na fibra. Foi observado neste estudo, que as fibras de pseudocaule de bananeira apresentaram rendimento em massa de 59%, enquanto que as fibras de casca de café apresentaram rendimento de 56% para as fibras com o tratamento alcalino, ao passo que as fibras tratadas por branqueamento/alcalino apresentaram rendimento variando de 60 a 65%.

A perda de massa total corresponde à comparação do tratamento das fibras com branqueamento/alcalino em relação às fibras natura. Sendo observado que tanto no pseudocaule de bananeira quanto na casca de café houve perda de massa total de aproximadamente 65%. Sendo essa perda atribuída à diluição parcial dos componentes

solúveis em NaOH (hemicelulose, lignina e ceras). Esse efeito dos tratamentos químicos no rendimento em massa das fibras pode ser visualizado na tabela 1.

Tabela 1 - Rendimento percentual dos diferentes tratamentos químicos nas fibras de pseudocaule de bananeira e casca de café.

Espécie	Tratamentos*	Massa (g)	Rendimento parcial (%)	Perda de massa total (%)
Pseudocaule de bananeira	Natura	200,00	59,00	64,50
	Trat. alcalino	118,00		
	Trat.branq/alcalino	71,00	60,16	
Casca de café	Natura	200,00	55,52	63,66
	Trat. alcalino	111,24	65,33	
	Trat.branq/alcalino	72,68		

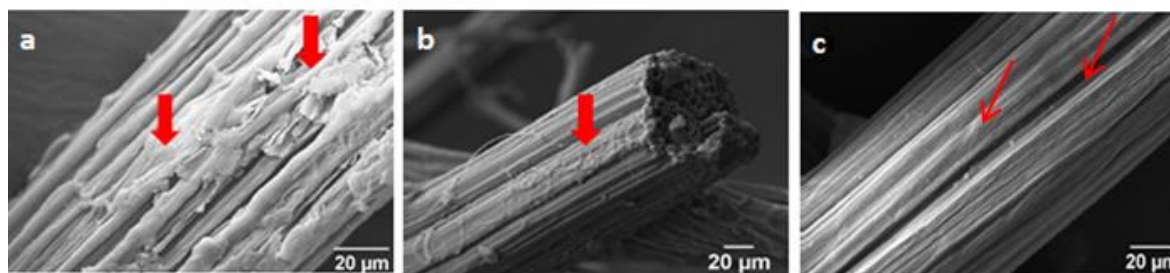
\*Trat. alcalino (Tratamento alcalino com NaOH); Trat. branq/alcalino (Tratamento de branqueamento  $H_2O_2$  + tratamento alcalino NaOH).

Fonte: Da autora (2017).

### 3.1.2 Caracterização morfológica das fibras

A Figura 1 exibe imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das fibras de pseudocaule da bananeira antes e após os tratamentos químicos.

Figura 1 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das fibras de pseudocaule de bananeira.



Legenda: (a) natura; (b) com tratamento alcalino; (c) com branqueamento/alcalino, onde as setas mais largas indicam a presença de resíduos na superfície e as setas mais estreitas indicam a exposição das microfibrilas de celulose.

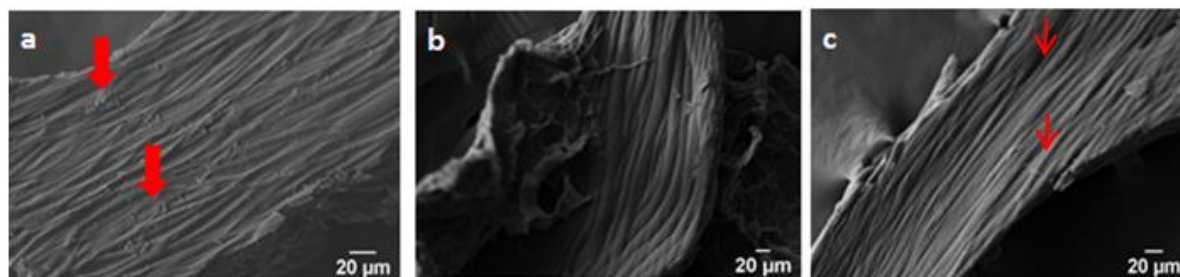
Fonte: Da autora (2017).

Segundo Paul et al. (2010), as fibras de pseudocaule de bananeira apresentam na sua superfície ceras que servem de proteção a evapotranspiração da planta, conferindo carácter hidrofóbico na superfície da fibra.

É notável que após os tratamentos a fibra apresenta-se limpa, sendo possível observar a exposição das microfibrilas de celulose que formam a fibra e a total retirada do

parênquima. Segundo Ganán (2004), os feixes de fibras de pseudocaule de bananeira são cobertos com uma camada de membrana composta de hemicelulose e pectina. Essa exposição das microfibrilas de celulose pode ser explicada pela remoção das frações não celulósicas presentes na superfície das fibras com os tratamentos químicos e consequente exposição das fibrilas de celulose (DEEPA et al., 2015; BELTRAMI et al., 2014; ABRAHAM et al., 2011), que levam ao aumento da rugosidade da superfície, facilitando desta forma o processo de desfibrilação (BELTRAMI et al., 2014). As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostram a estrutura superficial dos resíduos da casca de café antes e após o tratamento químico (Figura 2).

Figura 2 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da fibra de casca de café.



Legenda: (a) natura; (b) com tratamento alcalino (tratadas com NaOH); (c) com branqueamento/alcalino (tratadas com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e NaOH), onde as setas mais largas indicam a presença resíduos na superfície e as setas mais estreitas indicam a exposição das microfibrilas de celulose.

Fonte: Da autora (2017).

Na figura 2a é observada a presença de resíduos sobre a superfície da casca de café, ao contrário do que se pode observar na figura 2b e 2c, nas quais são mostradas as fibras de casca de café após os tratamentos químicos, onde as fibras apresentam remoção total desses materiais, com a exposição das microfibrilas de celulose. Segundo Deep et al. (2015), essa exposição está ligada à retirada dos componentes amorfos da superfície da fibra (lignina, hemicelulose), podendo facilitar tratamentos posteriores (ALENDAR; SAIN, 2008). Como por exemplo, os tratamentos para a produção de nanofibras de celulose. Assim, fica evidente que ambos os tratamentos químicos influenciaram significativamente na degradação da lignina e hemicelulose, extrativos e resíduos, devido à modificação sofrida na superfície de ambos os materiais analisados.

### 3.1.3 Caracterização física

A caracterização da densidade básica das fibras de pseudocaule de bananeira e casca de café, natura, com tratamento alcalino (NaOH) e tratadas com branqueamento/alcalino (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e NaOH) é apresentada na Tabela 2.

Tabela 2 - Valores médios de densidade básica do pseudocaule da bananeira e casca de café nos diferentes tratamentos.

Tratamento	Densidade básica Pseudocaule (g/cm <sup>3</sup> )	Densidade básica Casca de café (g/cm <sup>3</sup> )
Natura	0,105 <sup>(0,004)</sup>	0,329 <sup>(0,004)</sup>
Trat. alcalino	0,111 <sup>(0,001)</sup>	0,362 <sup>(0,004)</sup>
Trat.branq/alcalino	0,130 <sup>(0,009)</sup>	0,446 <sup>(0,006)</sup>

\*Desvio padrão entre parênteses.

Fonte: Da autora (2017).

Os tratamentos, alcalino e branqueamento/alcalino ocasionaram aumento na densidade básica de ambas as fibras, esse aumento deve-se à remoção das regiões de menor densidade, tais como a lignina e hemicelulose, permanecendo nas fibras a celulose que apresenta maior densidade em comparação com os demais componentes presentes nas fibras (VARDHINI et al., 2016). Segundo Mwaikambo e Ansell (2006), quando há uma interação da solução de NaOH no nível S3 da parede celular da fibra, ocorre uma densificação no nível S2, aumentando assim a densidade da fibra. O aumento da densidade básica frente a tratamentos químicos é relatado em literatura (GUIMARÃES et al., 2014; VARDHINI et al., 2016).

Segundo Mirandaa et al. (2015), a baixa densidade da fibra é de grande interesse industrial, devido à possibilidade de produzir materiais resistentes e leves. Como mostrado na Tabela 2, as fibras lignocelulósicas tanto de pseudocaule de bananeira quanto de casca de café possuem baixa densidade básica, mesmo após os diferentes tratamentos químicos, podendo ser uma alternativa de uso para a indústria. A polpa Kraft de eucalipto apresentou densidade básica de 0,290 g/cm<sup>3</sup>, não sendo essa espécie descrita na Tabela 2, devido ser um material que já passou por um tratamento na indústria, neste estudo a polpa Kraft de eucalipto serviu apenas de parâmetro comparativo.

### 3.1.4 Caracterização química

Após os pré-tratamentos químicos para a remoção dos constituintes não celulósicos, as fibras foram submetidas à análise dos seus constituintes químicos a fim de verificar a eficiência dos diferentes tratamentos no conteúdo de celulose, hemicelulose, lignina, extrativos e cinzas (Tabela 3).

As fibras de pseudocaule de bananeira e casca de café natura apresentaram menor conteúdo de celulose (58,8%) e (32,4%), respectivamente, maiores de teores de hemiceluloses (14,2%) e (28,7%), maiores quantidades de lignina (14%) e (22,6%), extrativos (8,5%) e 10,8%) e cinza (4,5%) e (5,5%) em comparação as amostras tratadas. Após o primeiro tratamento (tratamento alcalino), os teores de celulose aumentaram de 58,8 para 66,6% para o pseudocaule de bananeira, e de 32,4 para 55,5% para a casca de café, respectivamente, enquanto os teores de hemiceluloses, lignina e extrativos e cinza apresentaram decréscimo dos seus valores. A mesma tendência foi observada para o segundo tratamento ( $H_2O_2$  e NaOH), no qual os teores de celulose aumentaram de 66,6 para 74,9% para o pseudocaule da bananeira e de 55,5 para 64,4% para a casca de café, com uma diminuição nos teores de hemiceluloses, lignina e extrativos e cinza.

Tabela 3 - Valores médios e de desvio-padrão dos constituintes químicos das diferentes fibras analisadas.

Tratamentos	Holocelulose	Celulose	Hemicelulose	Lignina	Extrativos	Cinza
PN	73,0 <sup>(0,52)</sup>	58,8 <sup>(0,18)</sup>	14,2	14,0 <sup>(0,59)</sup>	8,5 <sup>(0,58)</sup>	4,5 <sup>(0,04)</sup>
PA	77,6 <sup>(0,57)</sup>	66,6 <sup>(0,26)</sup>	11,0	12,7 <sup>(0,23)</sup>	6,7 <sup>(0,002)</sup>	3,0 <sup>(0,30)</sup>
PB/A	85,4 <sup>(0,81)</sup>	74,9 <sup>(0,13)</sup>	10,5	7,8 <sup>(0,69)</sup>	4,0 <sup>(0,67)</sup>	2,8 <sup>(0,04)</sup>
CN	61,1 <sup>(1,47)</sup>	32,4 <sup>(0,38)</sup>	28,7	22,6 <sup>(0,003)</sup>	10,8 <sup>(0,20)</sup>	5,5 <sup>(0,09)</sup>
CA	70,8 <sup>(0,88)</sup>	55,5 <sup>(0,33)</sup>	15,3	22,2 <sup>(0,57)</sup>	4,7 <sup>(0,36)</sup>	2,3 <sup>(0,02)</sup>
CA/B	73,8 <sup>(0,99)</sup>	64,4 <sup>(0,25)</sup>	9,4	22 <sup>(0,50)</sup>	2,3 <sup>(0,38)</sup>	1,9 <sup>(0,02)</sup>

Legenda: PN: Pseudocaule da bananeira natura; PA: Pseudocaule da bananeira com tratamento alcalino (NaOH); PB/A: Pseudocaule da bananeira com branqueamento/alcalino ( $H_2O_2$  e NaOH); e CN: Casca de café natura; CA: Casca de café com tratamento alcalino; CA/B: Casca de café com branqueamento/alcalino ( $H_2O_2$  e NaOH).

\*Desvio padrão entre parênteses.

Fonte: Da autora (2017).

Essa tendência também foi observada em vários trabalhos encontrados em literatura (TEODORO et al., 2011; GONÇALVES et al., 2015; YUE et al., 2015; CISNEROS-LÓPEZ et al., 2015; VARDHINI et al., 2016). Segundo Faruk et al. (2012), no tratamento alcalino tem-se a retirada dos componentes não celulósicos das fibras vegetais (lignina, cera e óleos) da superfície externa da parede celular, com a ruptura da ligação de hidrogênio na estrutura levando a um aumento da rigidez da superfície.

Todos os processos de desintegração mecânica para a geração das nanofibrilas são altamente energéticos e necessitam de múltiplas passagens para atingir graus de fibrilação adequados. Portanto, diferentes pré-tratamentos nas fibras, quer químicos (SAITO et al., 2009; TEJADO et al., 2012) ou enzimáticos (HENRIKSSON, BERGLUND, 2007) são utilizados a fim de facilitar a liberação das microfibrilas e reduzir o consumo de energia. Portanto, os valores obtidos demonstraram que as biomassas utilizadas neste estudo contêm consideráveis quantidades de celulose e outros componentes de interesse dentro do processo para a produção de nanofibrilas de celulose e que os pré-tratamentos químicos foram efetivos na retirada dos componentes de menor interesse na produção das nanofibrilas, com exceção do tratamento branqueamento/alcalino utilizado nas fibras de casca de café (não alterou o teor de lignina), provavelmente explicado por empregar nessas fibras tratamentos que apresentaram concentrações e condições que não foram eficientes para diminuição do conteúdo desse componente nas fibras. Visto que, maiores teores de celulose e baixos teores de lignina são desejáveis visando melhores rendimentos durante o processo de desfibrilação mecânica, pois a lignina atua como cimentante na parede celular (PETTERSEN, 1984) e em alguns processos na indústria para a obtenção de celulose, a presença da lignina eleva o custo de produção (VANHOLME et al., 2010).

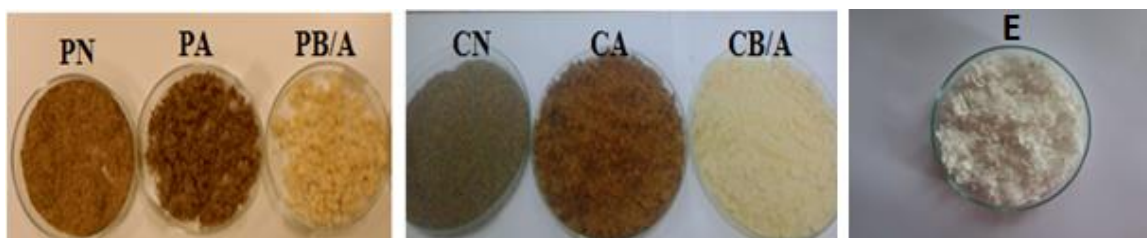
Segundo Li et al. (2010), o pseudocaulo de bananeira apresenta elevado teor de holocelulose e celulose (72,71% e 39,12%) e baixo teor de lignina (10,7%), apresentando características ideais para a polpação. Enquanto que, Alila et al. (2013) concluíram que quanto maior teor de hemicelulose, maior é o rendimento em nanofibrilas, devido ao seu caráter amorfo, onde o seu conteúdo dentro da fibra afeta o grau de cristalinidade, ocasionando assim uma interdependência entre a cristalinidade e teor de hemicelulose e facilidade durante o processo de desfibrilação.

Os pré-tratamentos químicos também proporcionaram modificação na coloração das fibras, tornando-as mais claras, o que indica a remoção de parte da lignina e grupos



cromóforos, responsáveis pela coloração escura das fibras lignocelulósicas. Essa tendência pode ser visualizada na Figura 3.

Figura 3 - Efeito dos diferentes tratamentos químicos na coloração das diferentes fibras analisadas.

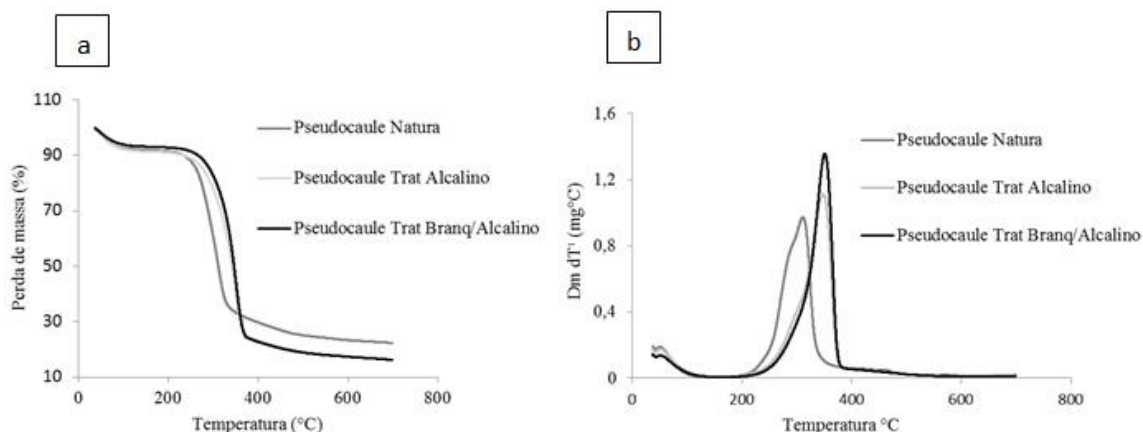


Legenda: PN: Pseudocaule da bananeira natural; PA: Pseudocaule da bananeira com tratamento alcalino (NaOH); PB/A: Pseudocaule da bananeira com branqueamento/alcalino ( $H_2O_2$  e NaOH); e CN: Casca de café natural; CA: Casca de café com tratamento alcalino; CA/B: Casca de café com branqueamento/alcalino ( $H_2O_2$  e NaOH); E: Polpa Kraft de eucalipto.  
Fonte: Da autora (2017).

### 3.1.5 Estabilidade térmica

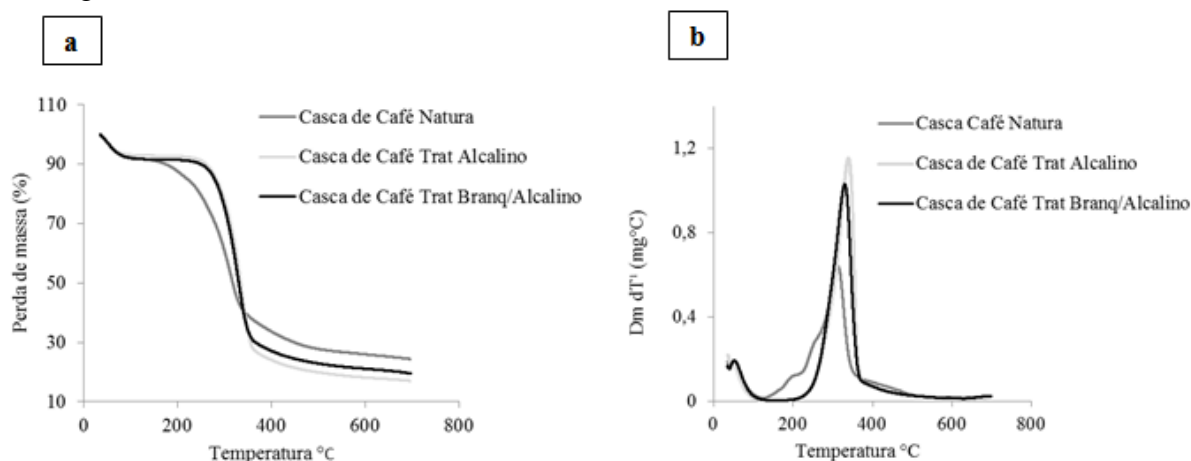
Com a caracterização por termogravimetria foi possível estabelecer o efeito dos diferentes tratamentos e a estabilidade térmica das diferentes fibras lignocelulósicas (Figuras 4 e 5) e compará-las com fibras de polpa Kraft de eucalipto (espécie tratada industrialmente) (Figura 6).

Figura 4 - Análise térmica das fibras de pseudocaule de bananeira.



Legenda: Curva TGA (a) e DTG (b) das fibras de pseudocaule de bananeira sob atmosfera de nitrogênio antes e após os tratamentos químicos.  
Fonte: Da autora (2017).

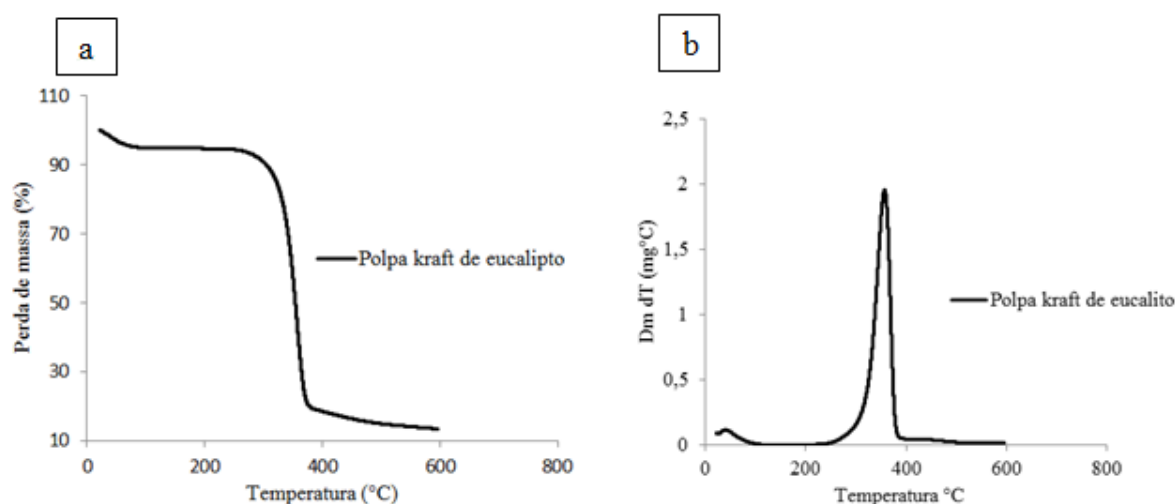
Figura 5 - Análise térmica das fibras da casca de café.



Legenda: Curva TGA (a) e DTG (b) das fibras de casca de café sob atmosfera de nitrogênio antes e após os tratamentos químicos.

Fonte: Da autora (2017).

Figura 6 - Análise térmica das fibras de polpa Kraft de eucalipto.



Legenda: Curva TGA (a) e DTG (b) das fibras de polpa Kraft de eucalipto sob atmosfera de nitrogênio antes e após os tratamentos químicos.

Fonte: Da autora (2017).

As curvas termogravimétricas apresentaram duas zonas de reação distintas (dois estágios), onde o primeiro estágio representou a perda de massa inicial, que corresponde à volatilização de alguns componentes da fibra, principalmente água. Essa amplitude térmica ocorreu em aproximadamente 100°C, não havendo diferenças entre os tratamentos neste estágio, nem diferença entre as espécies.

O segundo estágio é caracterizado por uma diminuição mais acentuada de massa, dentro de um curto intervalo de temperatura, que corresponde ao processo de decomposição dos componentes da celulose. A degradação principal ocorre entre 200-400°C (YANG et al.,

2007), onde a hemicelulose decompõe-se entre 220-315°C e a celulose entre 315-400°C (SATHASIVAM et al., 2012).

Após a remoção parcial dos componentes não celulósicos por meio dos tratamentos alcalino, foi observada uma elevação na temperatura inicial de degradação (*Tonset*), com um deslocamento da curva de TG. Fato esse que pode ser explicado por Dumitriu (2005), segundo o autor, à medida que se aumenta o caráter não cristalino do material, tem-se um deslocamento da temperatura máxima de degradação, que ocorrerá em uma temperatura menor, visto que as regiões não cristalinas são mais ativas em relação às regiões cristalinas frente à decomposição térmica. Segundo Sena Neto et al. (2013), essa temperatura inicial de degradação (*Tonset*) ou ombro da TG, é considerada a máxima temperatura para o processamento de materiais lignocelulósicos, na qual as amostras iniciam a degradação, sendo desta forma a determinação desta variável importante, visando posterior destinação correta do material. O maior valor encontrado para essa propriedade foi obtido pela polpa Kraft de eucalipto e o menor valor encontrados para as fibras de casca de café.

A temperatura inicial de degradação (*Tonset*) para o pseudocaule da bananeira aumentou em ~5% para o tratamento alcalino, e em ~7% para o tratamento de branqueamento/alcalino quando comparados à fibra natural, indicando que ambos os tratamentos químicos proporcionaram maior estabilidade a essas fibras. Para a casca de café foi observado aumento similar entre as temperaturas iniciais de degradação do tratamento alcalino e o tratamento branqueamento/alcalino, provavelmente explicado por utilizar nesse tratamento concentrações e condições, que não foram eficientes para alterar a constituição química das fibras (Tabela 3), onde esse aumento foi de aproximado de 79% em relação à fibra de café natural.

O componente que mais contribuiu para alteração da estabilidade térmica nas fibras foi a hemicelulose, devido sua decomposição ocorrer antes da celulose (LÓPEZ-GONZALES et al., 2013). Segundo Poletto, Zattera e Santana (2012), fibras que contém elevado teor de hemicelulose absorvem mais umidade e degradam a uma temperatura mais baixa. Outro fator que também afeta na degradabilidade das fibras é o conteúdo de extrativos, esses promovem a degradação das fibras a baixa temperatura, reduzindo assim sua estabilidade térmica. Como as fibras natural apresentaram maiores quantidade de hemicelulose e extrativos do que as fibras tratadas quimicamente, elas começaram a se degradar primeiro. A maior estabilidade térmica pode estar também relacionada a uma maior cristalinidade e tamanho dos cristalitos promovido pelos sucessivos tratamentos químicos,

pois os cristalitos podem atuar como barreira na degradação térmica das fibras. Deste modo, as características de degradação das fibras podem ser estimadas com base na sua composição química (POLETTO; ORNAGHI JÚNIOR; ZATTERA, 2014). Os parâmetros obtidos das análises térmicas estão apresentados na tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros das curvas de TG para as fibras de pseudocaule de bananeira e casca de café nos diferentes tratamentos químicos e polpa Kraft de eucalipto.

Espécie	Tratamento	Ti (°C)	Tf (°C)	Máx $\Delta$ massa (°C)	Resíduos (%)
Pseudocaule bananeira	Natura	188	321	304	22,5
	Trat. alcalino	198	365	340	16,0
	Trat. branq/alcalino	202	365	345	16,0
Casca de café	Natura	113	332	302	24,7
	Trat. alcalino	203	360	333	19,5
	Trat. branq/alcalino	203	348	324	19,5
Polpa Kraft de eucalipto	Industrial	268	367	354	13,7

Ti: Temperatura inicial de degradação (*Tonset*); Tf: Temperatura final de degradação; Máxima  $\Delta$  de massa: Temperatura de máxima variação de massa.

Fonte: Da autora (2017).

Na análise térmica das fibras de pseudocaule de bananeira e casca de café e polpa Kraft de eucalipto foi observado o pico de decomposição nas curvas de DTG em 304°C, 340°C e 345°C para as fibras de pseudocaule de bananeira natura, com tratamento alcalino e com Branqueamento/alcalino, respectivamente. Enquanto que, para as fibras de casca de café foi observado um pico de decomposição em 302°C, 333°C e 324°C. Para a polpa Kraft de eucalipto foi observado um pico de decomposição em 354°C. De forma geral, as fibras tratadas quimicamente de ambas às espécies, apresentaram pico de degradação máximo mais elevado quando comparados às fibras natura, mostrando a efetividade dos tratamentos químicos quanto ao aumento da estabilidade térmica, sendo o maior pico de degradação encontrado para a polpa Kraft de eucalipto.

Os pré-tratamentos químicos e as condições de tratamento influenciaram na temperatura degradação, ocasionando sua variação. Nesse contexto, Pereira et al. (2014) observaram que o branqueamento ocasionou aumento na temperatura de degradação (280 para 333°C) em fibras de pseudocaule de bananeira. Enquanto que, Gonçalves et al. (2015) não constataram diferenças na temperatura inicial de degradação para as fibras de

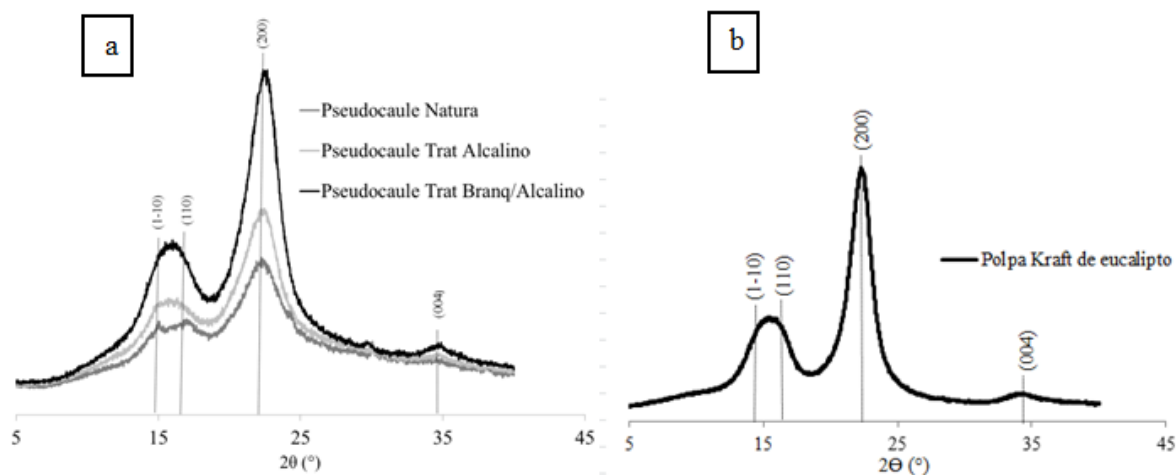
pseudocaule de bananeira após o tratamento alcalino, encontrando valor de 250°C. Para os resíduos de café, Mei e Oliveira (2017) reportaram aumento (225°C para 276°C) da estabilidade térmica em borra de café acetilada. Enquanto que, para fibras de polpa Kraft de eucalipto Tonoli et al. (2016) reportaram 308°C para a temperatura inicial de degradação.

A formação de resíduos apresentou valores similares para as fibras com tratamento alcalino e com branqueamento/alcalino em ambas as espécies e baixa quantidade de resíduo quando comparadas com as fibras natura, o que sugere baixa formação de minerais na amostra após os tratamentos químicos, fator extremamente positivo. Segundo Guimaraes Júnior (2015a), esses minerais podem ocasionar a decomposição do peróxido de hidrogênio levando a formação de radicais livres, que causam a degradação dos carboidratos presentes na polpa.

### 3.1.6 Difração de raios-X (DRX)

Além de promover a remoção dos constituintes não celulósicos e alterações morfológicas irreversíveis nas fibras é de suma importância, para a produção de nanofibrilas de celulose que os tratamentos químicos não causem alterações do polimorfismo da celulose. Essa averiguação foi realizada por meio de difratogramas de DRX (Figuras 7 e 8).

Figura 7 - Padrão típico de difração de raios-X (DRX) das fibras de pseudocaule de bananeira em diferentes condições e da Polpa Kraft de eucalipto.



Legenda: a) Pseudocaule de bananeira, natura, com tratamento alcalino (tratadas com NaOH) e com branqueamento/alcalino (tratadas com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e NaOH), e b) Polpa Kraft de eucalipto.

Fonte: Da autora (2017).

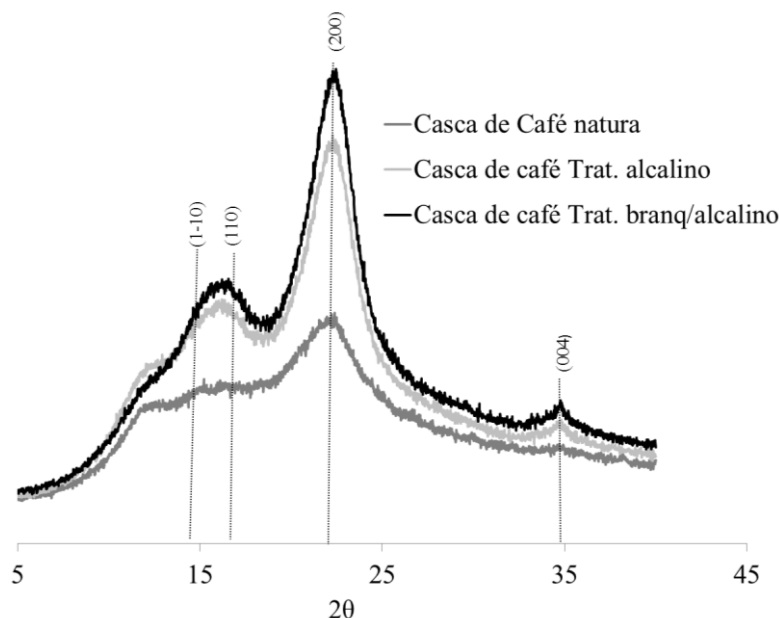
Os difratogramas de raios-X das fibras de pseudocaule de bananeira nos diferentes tratamentos juntamente com as fibras de polpa Kraft de eucalipto exibiram picos mais intensos, próximo ao valor de  $2\theta=22^\circ$ , sendo esse correspondente ao plano cristalográfico (200) de difração da celulose I. Os picos de menores intensidades estão localizados  $2\theta=14,6^\circ$ ,  $16,4^\circ$  e  $34,5^\circ$  e corresponde a posição características de (1-10), (110) e (004). A sobreposição de dois picos de difração fracos em  $2\theta =14,8^\circ$  e  $2\theta =16,3^\circ$  são designados planos de rede (1-10) e (110) da celulose I (HERITAGE; MANN; ROLDANGONZALEZ, 1963; BESBES; VILAR; BOUFI, 2011).

De acordo com Ass, Belgacem e Frollini (2006), a celulose tipo I exhibe um pico referente à fração cristalina em  $22^\circ \leq 2\theta \leq 23^\circ$ , enquanto que para a celulose tipo II este pico ocorre em  $18^\circ \leq 2\theta \leq 22^\circ$ . As regiões correspondentes à fração amorfa para a celulose tipo I e celulose tipo II ocorrem em  $18^\circ \leq 2\theta \leq 19^\circ$  e  $13^\circ \leq 2\theta \leq 15^\circ$ , respectivamente, sendo a celulose obtida em todos os tratamentos classificada como celulose tipo I.

Pela análise dos difratogramas de raios-X, verifica-se que os picos pertencentes às fibras tratadas quimicamente foram mais definidos e mais intensos quando comparados às fibras sem tratamento, confirmando desta forma o aumento do teor de celulose nas fibras tratadas, e mostrando que ambos os tratamentos foram eficientes na remoção de parte dos constituintes amorfos das fibras, que conduzem a cadeias de celulose mais organizadas (CORRÊA et al., 2010), fato que foi observado por Vardhini et al. (2016) quando trataram quimicamente o pseudocaule de bananeira.

Os difratogramas de raios-X das fibras de casca de café nas diferentes condições de tratamento estão representados na figura 8. Onde se observa um pico mais estreito e de maior intensidade em torno de  $2\theta = 21,98^\circ$ , sendo esse correspondente ao plano cristalográfico (200) de difração da celulose nativa. Os picos de menores intensidades estão localizados em  $2\theta = 14,8^\circ$ ,  $16,6^\circ$  e  $34,4^\circ$  que correspondem aos planos cristalográficos (1-10), (110) e (004) característicos da celulose I. Mesmo com os diferentes tratamentos químicos o polimorfismo da celulose foi mantido, sendo o pico de maior intensidade encontrado para as fibras tratadas com branqueamento/alcalino. A remoção dos constituintes amorfos provocou um melhor empacotamento das microfibrilas de celulose, ocasionando elevação da cristalinidade da amostra, o que se reflete no aumento da intensidade e estreitamento dos picos 200 e 110 (PICKERING, 2007), sugerindo assim que ambos os tratamentos efetuados nas fibras foram eficientes na retirada de parte dos constituintes amorfos.

Figura 8 - Padrão típico de difração de raios-X (DRX), obtidos das fibras de casca de café antes e após os tratamentos químicos.



Fonte: Da autora (2017).

O tratamento alcalino pode resultar na transformação da celulose I em celulose II dependendo da concentração de reagentes, e quando isso acontece pode-se observar um pico cristalino que ocorre em  $22,7^\circ$  (CORRÊA et al., 2010). Essa mudança é irreversível e normalmente acompanhada de decréscimo na cristalinidade (NISHIMURA; SARKO, 1987). Esses fenômenos não foram observados em nenhuma das situações deste estudo tanto nas fibras de pseudocaule de bananeira quanto na casca de café e nem na polpa Kraft de eucalipto, mostrando que os tratamentos químicos não foram fortes o suficiente para converter a celulose I em celulose II em todas as espécies estudadas. A Tabela 5 sintetiza os valores do índice de cristalinidade e tamanho dos cristalitos encontrados.

Tabela 5 - Índice de cristalinidade (IC) e TC (tamanho de cristalito) das fibras de pseudocaule de bananeira e casca de café antes e após os tratamentos químicos em comparação a polpa Kraft de eucalipto.

Espécie	Tratamento	IC (%)	TC (nm)
Pseudocaule bananeira	Natura	47,4	5,3
	Trat. alcalino	54,3	5,54
	Trat. Branq/alcalino	65,7	6,06
Casca de café	Natura	31,4	4,23
	Trat. alcalino	49,1	4,54
	Trat. Branq/alcalino	53,6	4,63
Polpa Kraft de eucalipto	Industrial	81,3	6,37

Fonte: Da autora (2017).

O pseudocaule da bananeira natura apresentou alto índice de cristalinidade (47,4%) quando comparados à casca de café (31,4%), onde os tratamentos químicos promoveram aumento no índice de cristalinidade devido à remoção dos constituintes amorfos e aumento do teor de celulose. Como a cristalinidade relaciona-se diretamente com o teor de celulose, esse aumento já era esperado, pois essa remoção permite às cadeias de celulose formarem novas ligações entre elas, resultando em uma maior organização e conseqüentemente maior cristalinidade (SINHA; ROUT, 2009). Essas diferenças são confirmadas quando os valores dos tamanhos dos cristalitos ao longo do plano cristalográfico (200) são levados em consideração. Os índices de cristalinidade aumentaram com o aumento do tamanho dos cristalitos à medida que as fibras foram tratadas, o que está associado a uma redução dos domínios amorfos (POLETTO; ORNAGHI JÚNIOR; ZATTERA, 2014). Segundo KIM, EOM e WADA, (2010) o índice de cristalinidade aumenta com o aumento do tamanho dos cristalitos, isso ocorre, pois a superfície dos cristalitos corresponde à redução das regiões amorfas, logo, menos regiões amorfas, maior área superficial, e, conseqüentemente, maior tamanho dos cristalitos.

O grau de cristalinidade da celulose varia de acordo com a origem e processamento. Segundo Silva et al. (2009), a celulose do algodão possui cristalinidade em torno de 70%, devido à presença de cadeias de celulose mais ordenadas. Já a celulose de bagaço de mandioca de 49,3% (TRAVALINI et al., 2017), enquanto que polpa Kraft de eucalipto 79,22% (LENGOWSKI et al., 2013). Segundo Alila et al. (2013), o grau de cristalinidade afeta o processo de nanofibrilação, pois quanto menor o índice de cristalinidade das fibras,



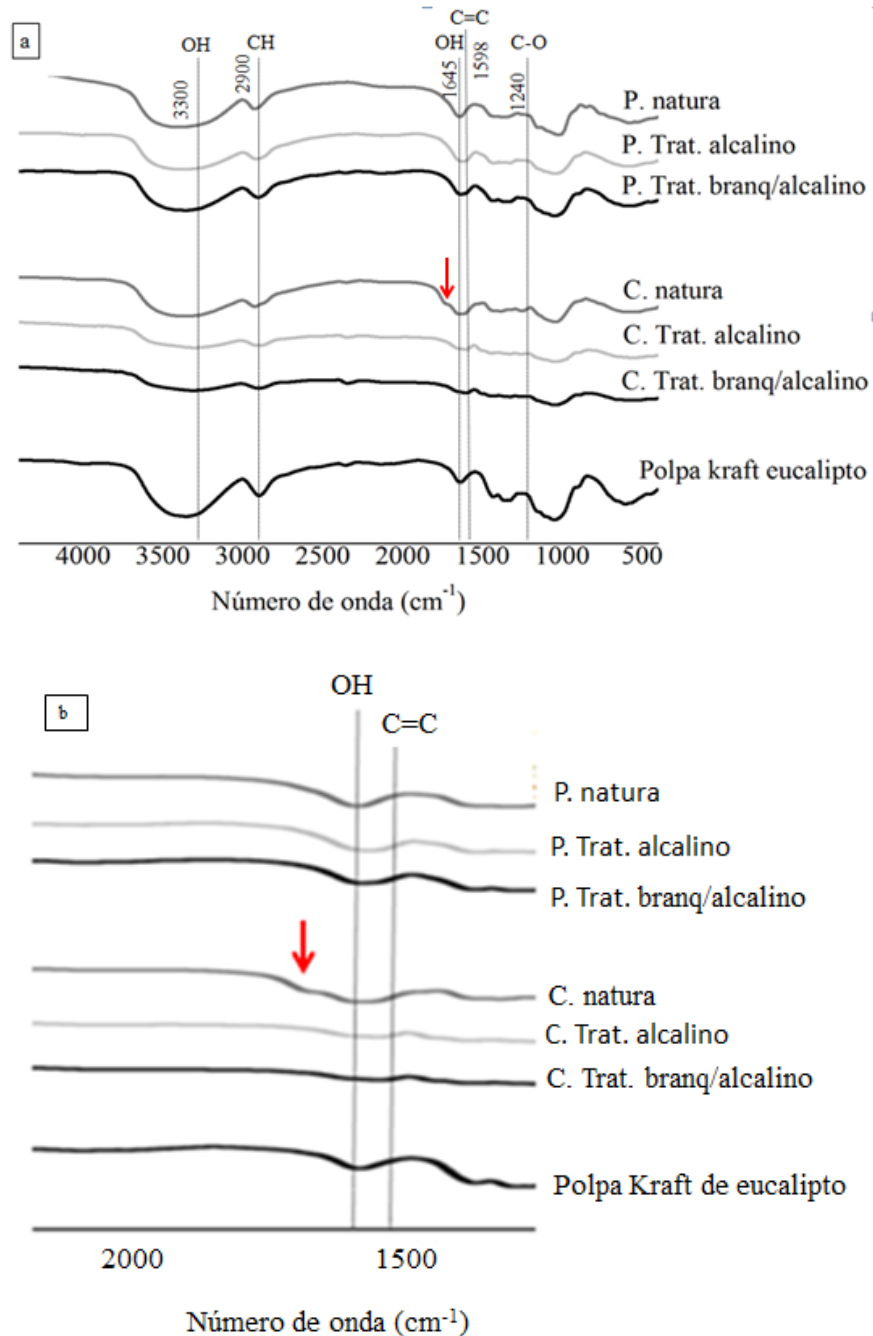
maior é o rendimento em nanofibrilas de celulose e menor consumo de energia, podendo ser explicado, devido as regiões amorfas nas fibras serem localizadas entre as zonas cristalinas no interior das fibras elementares, sendo essa a região mais fraca, através da qual a desfibrilação acontece. Assim, as fibras deste estudo apresentam características favoráveis em comparação às fibras de algodão e polpa Kraft de eucalipto quanto ao rendimento em nanofibrilas e consumo de energia, devido a sua menor cristalinidade.

Em relação à influência do tipo de processamento na cristalinidade do material, Gonçalves et al. (2015) encontraram índice de cristalinidade de 65% tanto para a fibra bruta de pseudocaule de bananeira quanto para as fibras tratadas com tratamento alcalino. Enquanto que, Abraham et al. (2011) encontraram valores para índice de cristalinidade de 10,5% para as fibras bruta de pseudocaule de bananeira e de 54,1% para as fibras pré-tratadas com processo químico/físico (branqueamento seguido de explosão a vapor). Todavia, Tonoli et al. (2016) encontraram valores distintos de índice de cristalinidade e tamanho de cristalito para as fibras de Polpa Kraft de eucalipto não tratadas (64% para índice de cristalinidade e 3,41 nm para tamanho de cristalito) e para as fibras submetidas ao processo mecânico (57% para índice de cristalinidade e 2,90 nm para tamanho de cristalito). Enquanto que, Zhang et al. (2016) constataram elevação do índice de cristalinidade ~82% para ~84% após o pré-tratamento das fibras de polpa Kraft com enzimas obtidas de fungos da podridão branca (laccase). Mostrando dessa forma que além da espécie, o tipo de processamento exerce influência no grau de cristalinidade do material.

### **3.1.7 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)**

Os espectros de espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) possibilitaram comparar a estrutura química das fibras de pseudocaule de bananeira e casca de café e polpa Kraft de eucalipto frente a diferentes condições estudadas (Figura 9).

Figura 9 - Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) das fibras de pseudocaule de bananeira e de casca de café nas diferentes condições, e da polpa Kraft de eucalipto.



Legenda: P: Pseudocaule da bananeira; C: Casca de café; a) destaque na faixa de 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$ ; seta em vermelho destacando pico 1731  $\text{cm}^{-1}$  b) destaque para os picos na região entre 2000 e 1500  $\text{cm}^{-1}$ .

Analisando os espectros das fibras de pseudocaule de bananeira, casca de café e polpa Kraft de eucalipto foi possível identificar uma banda de absorção em  $3300\text{ cm}^{-1}$ , que representa a deformação axial da ligação O-H (SILVERSTEIN et al., 2006), a qual diminuiu a intensidade com a realização dos tratamentos químicos. Essa diferença nos picos das curvas em relação às fibras natura é um indicativo de uma possível redução da hidrofiliabilidade das fibras de pseudocaule de bananeira e casca de café com os tratamentos químicos. Com a redução dos grupamentos hidroxila, as fibras sofrem uma diminuição no teor de absorção de água e conseqüentemente na sua natureza polar.

A absorção correspondente aos estiramentos simétricos e assimétricos das ligações C-H, pertencente ao grupamento H-C-OH e  $\text{CH}_2\text{-OH}$  da celulose, sendo típico de materiais orgânico, tem sua banda de alta intensidade à aproximadamente  $2900\text{ cm}^{-1}$  (SILVERSTEIN et al. 2000). Após a remoção dos componentes não celulósicos, essas bandas não apresentaram alterações evidentes.

O pico em  $1731\text{ cm}^{-1}$  destacado pela seta em vermelho observado no espectro da casca de café corresponde a vibrações de grupos acetil e éster urônico de hemiceluloses ou ligação éster do grupo carboxílico dos ácidos ferúlico e p-cumárico da lignina (CHERIAN et al., 2008), sendo observada a diminuição da sua intensidade à medida que ocorreu os tratamentos químicos.

Segundo Li et al. (2009), a banda a  $1645\text{ cm}^{-1}$  está associada à água absorvida. A banda apresentada está relacionada ao modo de flexão dos grupos hidroxílicos (-OH) ligados à estrutura da celulose (JOHAR; AHMAD; DUFRESNE, 2012; ROSA et al., 2010). De acordo com os resultados apresentados, foi observada uma redução dessa banda após os tratamentos aplicados. Essa diminuição pode estar correlacionada com a menor capacidade de absorção e interação da água com a celulose. Esses dados corroboram com as análises de DRX. Os dados apontam que após os tratamentos a cristalinidade aumentou, diminuindo a fração amorfa, provavelmente sendo essa a responsável pela absorção da água.

O pico em  $1598\text{ cm}^{-1}$  refere-se à deformação axial de C=C dos anéis aromáticos da lignina (ALEMDAR; SAIN, 2008; ROSA et al., 2010; THOMAS et al., 2015), enquanto que a banda  $1240\text{ cm}^{-1}$  é referente ao estiramento do grupamento C-O da hemicelulose e lignina (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMML, 1998). Sendo assim, os picos referentes a esses intervalos foram menos intensos e de menor largura para as fibras de pseudocaule de bananeira e casca de café e polpa Kraft de eucalipto após os tratamentos alcalinos e branqueamento/alcalino em relação às fibras natura. Porém, esses picos mesmo com tais

tratamentos químicos não desapareceram, mostrando que esses componentes ainda permaneceram no material. Esse resultado evidencia que o tratamento alcalino e o tratamento de branqueamento/alcalino não retiraram completamente a lignina e hemicelulose do material analisado, corroborando com a análise química (Tabela 3), que comprovou que todas as fibras inclusive a polpa Kraft de eucalipto continham lignina e hemicelulose na sua composição ao final dos tratamentos químicos.

### 3.2 Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV/FEG)

A Figura 10 mostra as micrografias em MEV/FEG das suspensões de nanofibras de celulose de pseudocaule de bananeira, casca de café e polpa Kraft de eucalipto nas diferentes passagens pelo *grinder*.

Figura 10 - Micrografia das nanofibrilas obtidas do pseudocaule de bananeira, casca de café e polpa Kraft de eucalipto em 20 e 40 passagens pelo *grinder*. (Continua)

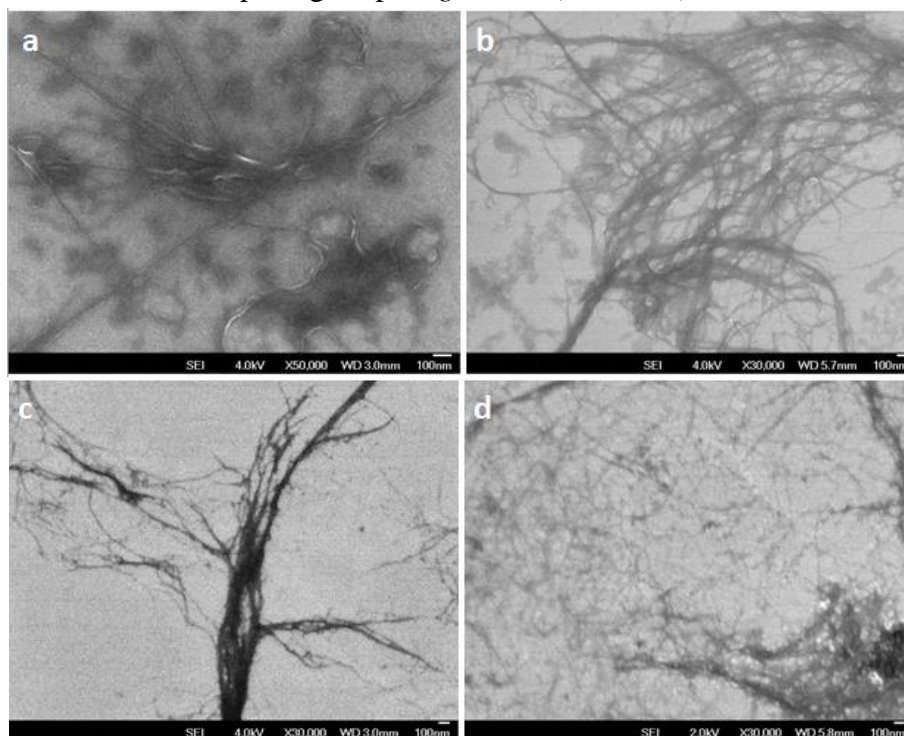
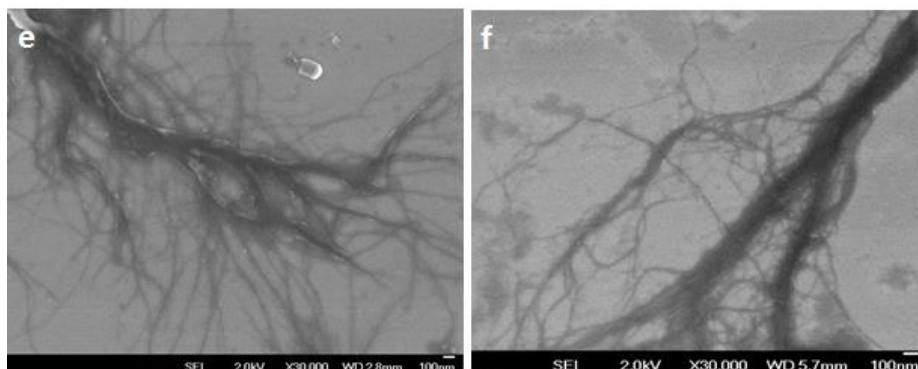


Figura 10 - Micrografia das nanofibrilas obtidas do pseudocaule de bananeira, casca de café e polpa Kraft de eucalipto em 20 e 40 passagens pelo *grinder*. (Conclusão)



Legenda: a) pseudocaule de bananeira (20 passagens); b) pseudocaule de bananeira (40 passagens); c) casca de café (20 passagens); d) casca de café (40 passagens); e) polpa Kraft de eucalipto (20 passagens); f) polpa Kraft de eucalipto (40 passagens) pelo *grinder*.

Fonte: Da autora (2017).

As imagens demonstram uma maior individualização das nanofibrilas de celuloses à medida que se aumenta o número de passagens pelo *grinder*. A desintegração mecânica através do desfibrilador resultou em estruturas fibrilares com diâmetros abaixo de 100 nm, com aspecto de teia. Segundo Zimmermann, Bordeanu e Strub (2010), esse aspecto é devido ao elevado número de grupamentos hidroxílicos expostos ao longo de toda a cadeia da nanofibrila, portanto inúmeras ligações de hidrogênio e aproximações físicas podem ser realizadas, conferindo este aspecto. A redução dos valores médios encontrados para o diâmetro das nanofibrilas com o aumento do número de 20 para 40 passagens foi de 16,4%. Passando de 12,8 nm para 10,7 nm para o pseudocaule de bananeira. Para a casca de café foi observada uma redução de 58,7%, passando de 29,8 nm para 12,3 nm. Enquanto que, para a polpa Kraft de eucalipto foi observada uma redução 31,8%, passando de 31,8 nm para 21,7 nm, mostrando assim que todos os tratamentos foram efetivos na geração de fibras em escala nanométrica (Tabela 6). Os diâmetros foram similares às nanofibrilas de celulose encontradas para outras fontes lignocelulósicas, tais como nanofibrilas de bambu (20-30nm) (ZHANG, et al., 2012), *Pinus* (17 nm) (POTULSKI et al., 2016), palha de arroz (12-35 nm) (ABE; YANO, 2009). A quantificação dos diâmetros das nanofibrilas de celuloses nas diferentes passagens pelo moinho desfibrilador é apresentada na Tabela 6.

Tabela 6 - Valores dos diâmetros das nanofibrilas de celulose para os diferentes tratamentos realizados.

Espécie	Passagens	Média (nm)	Max (nm)	Min (nm)
Pseudocaule	20	12,8 <sup>(5,2)</sup>	19,8	5,7
	40	10,7 <sup>(6,1)</sup>	17,2	3,4
Casca de café	20	29,8 <sup>(11,5)</sup>	52,9	13,9
	40	12,3 <sup>(5,7)</sup>	25,5	2,9
Polpa Kraft	20	31,8 <sup>(23,4)</sup>	78,3	5,9
	40	21,7 <sup>(9,6)</sup>	36,3	7,1

\*Desvio padrão entre parênteses.

Fonte: Da autora (2017).

Segundo Syverud et al. (2011), as nanofibrilas de celulose apresentam valores de diâmetro menores que 100 nm. Portanto, os valores médios para os diâmetros obtidos das nanofibrilas de celulosas de todas as espécies estudadas e nos diferentes ciclos de desfibrilação mecânica são, portanto, coerentes. Velásquez-Cock et al. (2016) utilizando processo mecânico de homogeneização em fibras de pseudocaule de bananeira em diferentes idades encontraram valores médios de diâmetro de 30 a 50 nm. Enquanto que, Alila et al. (2013) obtiveram nanofibrilas de fibras abacá (tipo de bananeira) com diâmetro de 20 a 50 nm após tratamento mecânico de homogeneização. Contudo, Mukwaya et al. (2017) associando pré-tratamentos químicos (mercerização e branqueamento) seguido de tratamento enzimático em fibras de ráquis de bananeira obtiveram diâmetro médio de 14,02 nm e comprimento médio de 619,6 nm.

Para as fibras de polpa Kraft de eucalipto, Wang et al. (2016) produziram celulose nanofibrilada com diâmetros uniformes de 5 a 9 nm (70-89%) ao utilizar a endoglucanase como pré-tratamento após a moagem. Enquanto, Fonseca et al. (2016) encontraram valor de diâmetro médio 50 nm utilizando 35 passagens pelo moinho desfibrilador. Ressalta-se ainda, que Tonoli et al. (2016) obtiveram diâmetro de 66 nm após 30 passagens pelo desfibrilador mecânico.

Os valores das médias dos diâmetros das nanofibrilas de celulose em 20 e 40 passagens indicaram eficiência do processo de desfibrilação mecânica, onde o aumento do número de passagens ocasionou um aumento da fibrilação das fibras de celulose, verificado pela diminuição do seu tamanho, apresentando elevado desvio padrão das médias para essa propriedade (Tabela 6). Sabe-se também que a remoção incompleta da lignina e hemicelulose, durante os pré-tratamentos químicos pode resultar em fragmentos residuais de

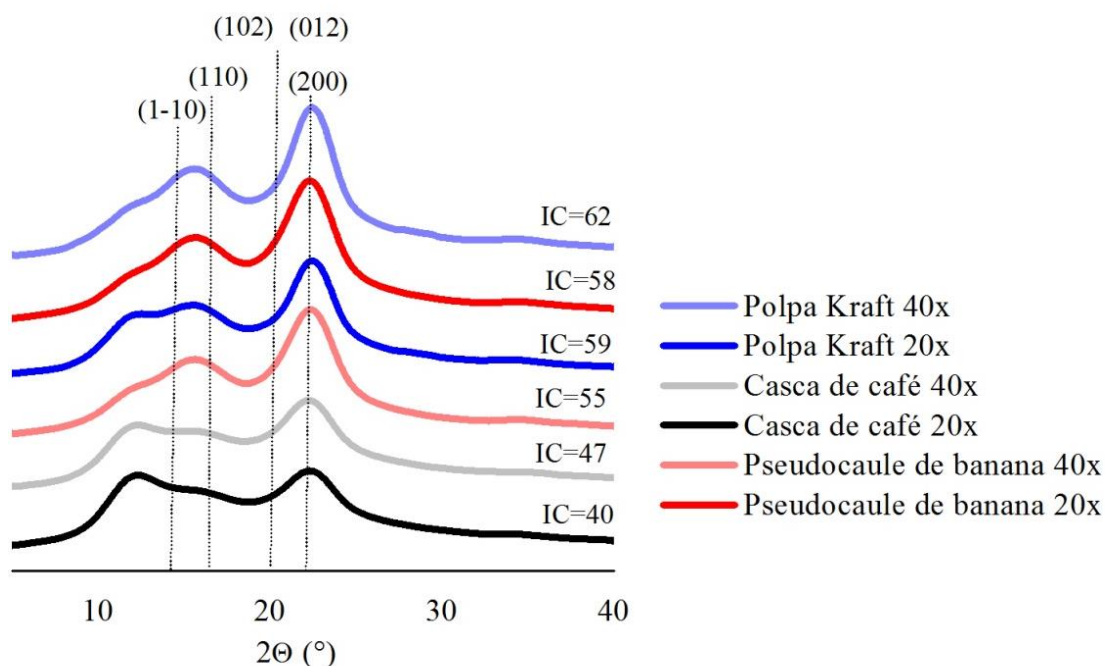
fibras que são dificilmente desconstruídos (TIBOLLA et al., 2014; PELISSARI; SOBRAL; MENEGALLI, 2014). Segundo Siró e Placket (2010), as suspensões de nanofibrilas de celulose são consideradas heterogêneas e podem conter fragmentos que não sofreram desfibrilação, justificando dessa forma o alto desvio padrão encontrado. Porém, não foi possível determinar as medidas do seu comprimento, visto que estão curvadas e muitas vezes não é possível identificar o início e o final das nanofibrilas.

O diâmetro médio mensurado para as nanofibrilas de celulose de pseudocaule de bananeira apresentou médias inferiores em relação aos valores obtidos para as demais espécies, podendo ser explicado devido a sua baixa densidade ( $0,13 \text{ g/cm}^3$ ) quando comparados à casca de café ( $0,45 \text{ g/cm}^3$ ) e a polpa Kraft de eucalipto ( $0,29 \text{ g/cm}^3$ ), e ao comprimento de fibra, visto que o pseudocaule apresenta comprimento de fibra de 3,4 mm (SATYANARAYANA; GUIMARÃES; WYPYCH, 2007), sendo consideradas fibras longas. Já a casca de café apresenta comprimento de 0,3 mm (BEKALO; REINHARDT, 2010) e a polpa Kraft 0,6 a 0,9 mm (PEDRAZZI et al., 2013), sendo ambas consideradas fibras curtas. Segundo Stele e Sanidi (2009), fibras longas e de menor densidade apresentam menores resistência durante o processo de produção das nanofibrilas de celulose por processo mecânico de desfibrilação, sendo um processo mais rápido e mais eficiente quando comparado a fibras de maiores densidades.

### **3.3 Difração de raios-X (DRX) das nanofibrilas de celulose**

A cristalinidade das nanofibrilas de celulose frente aos diferentes tratamentos de desfibrilação mecânica foi analisada por difratometria de raios-X, sendo importante sua determinação objetivando verificar os possíveis danos causados à cristalinidade da celulose, pois esta relaciona-se diretamente com outras propriedades, como as mecânicas e térmicas. Pode-se observar a partir da Figura 11 que as nanofibrilas apresentaram a picos típicos da celulose I.

Figura 11 - Difratogramas de raios-X das nanofibrilas de pseudocaule de bananeira, casca de café e polpa Kraft em diferentes passagens pelo *grinder* (20 e 40 passagens).



Fonte: Da autora (2017).

A sobreposição de dois picos de DRX fracos em  $2\theta = 14,8^\circ$  e  $2\theta = 16,3^\circ$  são designados planos de rede (1-10) e (110) da celulose I (HERITAGE; MANN; ROLDANGONZALEZ, 1963; BESBES et al., 2011). O pico a  $2\theta = 34,5$  corresponde ao plano cristalográfico (004), o qual não foi observado nas nanofibrilas independente da espécie e pré-tratamentos utilizados. Um ombro a cerca de  $2\theta = 20,4$  correspondendo aos planos cristalográficos (012) e (102) foi observado neste estudo, que segundo Tonoli et al. (2016), esse ombro tem uma tendência a aumentar em intensidade após à desfibrilação mecânica. French (2014) relatou que este pico em torno de  $2\theta = 20,4$  pode ser devido à ausência de orientação preferencial dos cristais. Todos os difratogramas exibem picos bem definidos, onde as nanofibrilas de pseudocaule apresentaram maiores índices de cristalinidade, sendo justificados pela maior quantidade de celulose apresentada por esse material (74,9%) em comparação a casca de café (64,4%) (Tabela 3). As fibras de polpa Kraft foram utilizadas para efeito comparativo. Os padrões de difração revelaram a presença dos principais picos característicos de celulose nativa, para todas as amostras estudadas, após o processamento. Isso é tomado como uma indicação de que as nanofibrilas



mantiveram a estrutura cristalina nativa apesar do processo mecânico, aos quais os materiais foram sujeitos.

A redução global da cristalinidade para o pseudocaule foi de ~5%, isso pode ter ocorrido pela degradação da celulose durante o aumento do processo de desfibrilação. Atualmente, têm-se relatado que o tratamento mecânico de desfibrilação além de provocar a nanofibrilação e exposição das cadeias do polímero de celulose, pode paralelamente ocasionar a degradação da celulose, que pode ser percebida pela redução nos valores do grau de cristalinidade e polimerização, conforme aumenta a intensidade do processo (IWAMOTO et al., 2007; IWAMOTO et al., 2008). Para a casca de café observou-se elevação na ordem de 18% e 5% para a polpa Kraft, respectivamente, provavelmente o aumento de passagens pelo *grinder* ocasionou elevação do conteúdo de celulose que está diretamente relacionada com o índice de cristalinidade do material.

O índice de cristalinidade pode variar conforme os tratamentos utilizados e conforme a espécie trabalhada. Alila et al. (2013) utilizando processo de homogeneização em fibras de pseudocaule de bananeira obtiveram índice de cristalinidade de 60%. Enquanto que, Abraham et al. (2011) encontraram índice de cristalinidade de 84% para as nanofibrilas de pseudocaule de bananeira geradas por processo de explosão a vapor seguido de hidrólise ácida. Para as fibras de polpa Kraft tem sido verificado que após a utilização do processo de oxidação seguido de desfibrilação mecânica (após 15 passagens pelo homogeneizador) ocorre diminuição (82% para 60%) no índice de cristalinidade (BESBES; ALILA; BOUFI, 2011). O tempo de fibrilação também pode afetar o grau de cristalinidade da nanofibrilas. Nesse contexto, o índice de cristalinidade das nanofibrilas de polpa de eucalipto diminui (62 para 40%) à medida que se aumenta o tempo de desfibrilação mecânica (WANG et al., 2012).

As nanofibrilas de pseudocaule de bananeira apresentaram diminuição do seu índice de cristalinidade (~5%) e diminuição do tamanho de seus cristalitos (~3%) à medida que se aumentou o número de passagens pelo *grinder* (Tabela 7). Segundo Yousefi et al. (2010), o aumento da força de cisalhamento e pressão ocasionado pelo aumento do processo de desfibrilação, pode ocasionar a clivagem dos cristalitos e aumento da parte amorfa, e consequentemente, diminuição do índice de cristalinidade e tamanho dos cristalitos.

O índice de cristalinidade e tamanho dos cristalitos para as nanofibrilas de casca de café e polpa Kraft de eucalipto apresentaram aumento dos seus valores à medida que se aumentou o número de passagens pelo *grinder*. Isso ocorreu provavelmente devido a maior

organização das cadeias de celulose nessas duas espécies após a secagem das nanofibrilas para avaliação por DRX, levando a uma diminuição das regiões amorfas, resultando em um aumento do tamanho dos cristalitos (~11% casca de café e ~2% para a polpa Kraft), conseqüentemente levando ao aumento do índice de cristalinidade. Segundo Kim, Eom e Wada (2010), o índice de cristalinidade aumenta com o aumento do tamanho dos cristalitos, isso ocorre, pois a superfície dos cristalitos corresponde à redução das regiões amorfas, logo menos regiões amorfas, maior área superficial e conseqüentemente maior tamanho dos cristalitos, conforme observado na Tabela 7.

Tabela 7 - Valores médios de índice de cristalinidade (IC) e tamanho dos cristalitos (TC) do pseudocaule da bananeira, casca de café e polpa Kraft de eucalipto nas diferentes passagens pelo *grinder*.

Espécie	Passagens	IC (%)	TC (nm)
Pseudocaule	20	58	6,68
	40	55	6,49
Casca de café	20	40	4,72
	40	47	5,22
Polpa Kraft	20	59	7,71
	40	62	7,89

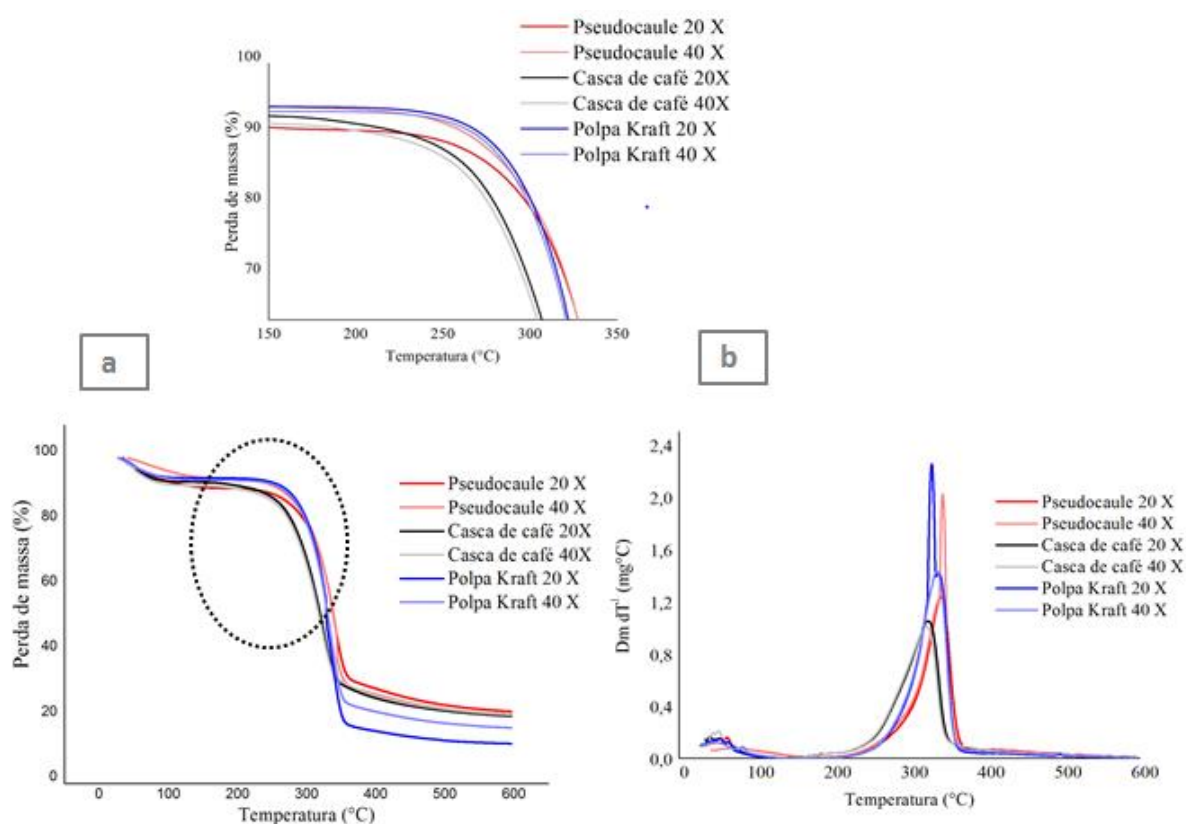
Onde: IC: Índice de cristalinidade; TC: Tamanho dos cristalitos.

Fonte: Da autora (2017).

### 3.4 Análise térmica (TGA/DTG) das nanofibrilas de celulose

O aumento do processo de desfibrilação mecânica pode acarretar alterações nas propriedades térmicas das nanofibrilas de celulose, sendo a avaliação dessa propriedade de suma importância, pois permite identificar a temperatura máxima na qual se pode trabalhar, sem que haja degradação. Nesse sentido, as curvas TGA e DTG estão representadas nas Figuras 12a e 12b, respectivamente.

Figura 12 - Comportamento térmico das diferentes nanofibrilas avaliadas.



Legenda: Curvas de TGA (a) e (b) DTG das nanofibrilas de celulose do pseudocaulis de bananeira, casca de café e polpa Kraft de eucalipto em 20 e 40 passagens pelo *grinder*.

Fonte: Da autora (2017).

Na Figura 12a pode ser observada a presença de dois picos referentes a eventos térmicos, o primeiro em torno de 100°C, foi apontado como referente à eliminação de umidade das amostras, em que essas apresentaram teor de umidade de cerca de 8%. O segundo evento, corresponde aos picos de maior intensidade, ocorrendo entre 217 a 355°C, devido à degradação das hemiceluloses e celulose que ocorre em um intervalo de temperatura de 200-400°C (YANG et al., 2007).

O aumento do número de passagens pelo *grinder* não alterou de forma efetiva a temperatura inicial de degradação das nanofibrilas de celulose. Segundo Fischer et al. (2002), o comportamento térmico de materiais lignocelulósicos está relacionado com sua composição química e sua cristalinidade. Neste estudo foi observada pouca alteração na *Tonset* (temperatura inicial de degradação), provavelmente tendo relação com o índice de cristalinidade, que alterou de forma pouco significativa após os tratamentos mecânicos de desfibrilação (Tabela 8) e composição química, visto que as nanofibrilas de celulose não

passaram por um processo de filtragem logo após o processo de desfibrilação mecânica, permanecendo desta forma as partes amorfas que foram solubilizadas na estrutura (ABE; YANO, 2009), alterando assim as propriedades do material. A temperatura inicial de degradação (*Tonset*) para as nanofibrilas de pseudocaule de bananeira aumentou em ~0,81% do tratamento de 20 para 40 passagens pelo *grinder*, ao passo que na casca de café foi observada aumento de ~2% e para a polpa Kraft de eucalipto observou-se aumento de ~1%. Evidenciando que o aumento do grau de desfibrilação pouco alterou a estabilidade térmica das nanofibrilas de celulose. Os parâmetros obtidos das análises térmicas estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Parâmetros da análise térmica das nanofibrilas de pseudocaule de bananeira, casca de café e polpa Kraft de eucalipto frente às diferentes passagens pelo *grinder*.

Espécie	Passagens	Ti (°C)	Tf (°C)	Max $\Delta$ massa (°C)	Resíduos (%)
Pseudocaule	20	246	355	343	22
Bananeira	40	248	350	343	22
Casca de Café	20	217	336	327	21
	40	222	336	320	21
Polpa Kraft	20	248	347	328	12
	40	251	345	337	17

Onde Ti: Temperatura inicial de degradação (*Tonset*); Tf: Temperatura final de degradação; Máxima  $\Delta$  de massa: Temperatura de máxima variação de massa.

Fonte: Da autora (2017).

De forma geral, as nanofibrilas de polpa Kraft, apresentaram maiores temperaturas iniciais de degradação seguidas dos filmes de pseudocaule, ficando próximos os valores encontrados. A curva de TGA e a DTG mostram que as nanofibrilas de casca de café foram degradadas termicamente em valores mais baixos (217 - 222°C), provavelmente, devido ao menor índice de cristalinidade (40 e 47%) quando comparadas as nanofibrilas de polpa Kraft de eucalipto e pseudocaule de bananeira (59 e 62% e 58 e 55%).

A temperatura inicial de degradação é específica para cada material, podendo ser alterada conforme as variáveis empregadas. Pereira et al. (2014) observaram valores de temperatura inicial de degradação de 303°C em nanocristais de pseudocaule de bananeira obtidos por hidrólise ácida juntamente com processo ultrassônico. Arantes et al. (2017) isolando nanofibrilas de polpa Kraft de eucalipto por meio de um desfibrilador mecânico, utilizando 35 passagens, observaram que as nanofibrilas de celulose apresentaram

temperatura inicial de degradação de aproximadamente 300°C. Contudo, Tonoli et al. (2016) obtiveram temperatura inicial de degradação de 325°C para nanofibrilas de polpa Kraft de eucalipto obtidas com 30 passagens pelo *grinder*.

Para a formação de resíduos, as nanofibrilas de pseudocaule de bananeira e casca de café não apresentaram alterações na quantidade de resíduos dentro dos números de passagens avaliados (20 e 40), mas sim entre as espécies. Para a polpa Kraft de eucalipto foi observado que à medida que se aumenta o número de passagens no *grinder* aumenta a quantidade de resíduos gerados.

#### 4 CONCLUSÃO

No geral, os tratamentos químicos (alcalino e branqueamento/alcalino) foram eficientes na retirada dos constituintes amorfos, que dificultam o processo de produção das nanofibrilas, sem ocasionar degradação nem mudanças do polimorfismo da celulose. A caracterização morfológica mostrou que ambos os tratamentos proporcionaram modificações estruturais nas fibras, provocando uma maior exposição das microfibrilas de celulose, com diminuição dos constituintes amorfos (lignina e hemicelulose), extrativos e cinzas, e aumento do conteúdo de celulose, como verificado na análise da constituição química, com exceção do branqueamento/alcalino nas fibras de casca de café que não foi agressivo o suficiente para a remoção da lignina.

Os tratamentos químicos promoveram aumento na densidade básica em relação às fibras natura (de 0,10 para 0,13 g/cm<sup>3</sup> para o pseudocaule de bananeira, e para casca de café de 0,33 para 0,45 g/cm<sup>3</sup>). Os tratamentos químicos também ocasionaram à elevação no índice de cristalinidade em ambas as espécies estudadas, assim como elevação na temperatura inicial de degradação (*Tonset*) para as fibras de pseudocaule da bananeira. Entretanto, para as fibras de casca de café o tratamento químico de branqueamento/alcalino não afetou a temperatura inicial de degradação.

O diâmetro médio mensurado para as nanofibrilas de celulose de pseudocaule de bananeira apresentou médias inferiores (12,8 e 10,7 nm) em relação aos valores obtidos para as demais espécies, explicado devido a sua baixa densidade (0,130 g/cm<sup>3</sup>) e elevado comprimento de suas fibras (3,4 mm), o que facilita o processo de desfibrilação mecânica.

O aumento no número de passagens pelo *grinder* ocasionou a elevação do índice de cristalinidade em ~18% para as nanofibrilas de casca de café e de ~5% para as nanofibrilas

de polpa Kraft de eucalipto, porém, para as nanofibrilas obtidas de pseudocaule de bananeira observou-se uma relação inversa em relação ao aumento do ciclo de desfibrilação mecânica e o índice de cristalinidade, com uma redução de ~5% em sua cristalinidade. Para a estabilidade térmica, pouca alteração foi observada com o incremento do grau de fibrilação, o que provavelmente pode estar relacionado à sua composição química e grau de cristalinidade.

O trabalho demonstrou o potencial dos pré-tratamentos químicos (alcalino e branqueamento/alcalino) empregados nas fibras de pseudocaule de bananeira e casca de café para produção de nanofibrilas de celulose, demonstrando que é possível isolar nanofibrilas de celulose a partir de resíduos provenientes da agricultura e desta forma agregar valor a um produto de descarte.

#### **AGRADECIMENTOS**

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG) por seu apoio financeiro e a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa Instrumentação) de São Carlos/SP, e à Rede Brasileira de Compósitos e Nanocompósitos Lignocelulósicos (RELIGAR) e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Biomateriais (UFLA).

## REFERÊNCIAS

- ABE, K.;YANO, H. Comparison of the characteristics of cellulose microfibril aggregates of wood, rice straw and potato tuber. **Cellulose**, Dordrecht, n. 16, v. 6, p. 1017–1023, Dec. 2009.
- ABRAHAM, E. et al. Extraction of nanocellulose fibrils from lignocellulosic fibres: A novel approach. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 86 n. 4, p. 1468-1475, Oct. 2011.
- ABRAHAM, E. et al. Physicomechanical properties of nanocomposites based on cellulose nanofibre and natural rubber látex .**Cellulose**, Dordrecht, v. 20, n. 1, p. 417-427, Feb. 2013.
- ALEMDAR, A; SAIN, M. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues - Wheat straw and soy hulls. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 99, n.6, p.1664-167, Apr. 2008.
- ALILA, S. et al. Non-woody plants as raw material for production of microfibrillated cellulose (MFC): a comparative study. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 41, n. 1, p. 250-259, Jan. 2013.
- AMINI, E. et al. Silver-nanoparticle-impregnated cellulose nanofiber coating for packaging paper .**Cellulose**, Dordrecht, v. 23, n. 1, p. 557-570, Febr. 2016.
- ARANTES, A.C.C. et al. Renewable hybrid nanocatalyst from magnetite and cellulose for treatment of textile effluents. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 163, p. 101-107, May 2017.
- ASS, B. A. P.; BELGACEM, M. N.; FROLLINI, E. Mercerized linters cellulose: characterization and acetylation in N,Ndimethylacetamide/lithium chloride. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 63, n.1, p. 19-29, Jan. 2006.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13999**: papel, cartão, pastas celulósicas e madeira: determinação do resíduo (cinza) após a incineração a 525°C. Rio de Janeiro, 2003. 4 p.
- ASTM (1999). Standard test method for specular gloss. **NBR 14853**: madeira: determinação do material solúvel em etanol-tolueno e em diclorometano e em acetona. Rio de Janeiro, 2010. 3 p.
- \_\_\_\_\_. **NBR 7989**: pasta celulósica e madeira: determinação de lignina insolúvel em ácido. Rio de Janeiro, 2010. 6 p.
- BEKALO, S. A.; REINHARDT, H. W. Fibers of coffee husk and hulls for the production of particleboard. **Materials and Structures/Materiaux et Constructions**, Dordrecht, v. 43, n. 8, p. 1049-1060, Oct. 2010.

BELTRAMI, L. V. R.; SCIENZA, L. C.; ZATTERA, A. J. Efeito do tratamento alcalino de fibras de curauá sobre as propriedades de compósitos de matriz biodegradável. **Polimeros**, São Carlos, v. 24, n.3, p. 388-394, May/June 2014.

BESBES, I.; ALILA, S.; BOUFI, S. Nanofibrillated cellulose from TEMPO-oxidized eucalyptus fibres: Effect of the carboxyl content. *Carbohydrate Polymers*, Oxford, v. 84, n. 3, p. 975-983, Mar. 2011.

BROWNING, B. L. **The chemistry of wood**. Warrenvile: Interscience, 1963. 689 p.

BUFALINO, L. et al. How the chemical nature of Brazilian hardwoods affects nanofibrillation of cellulose fibers and film optical quality, **Cellulose**, Dordrecht, v. 22, n. 6, p 3657–3672, Dec. 2015.

CARRASCO, G. C. Cellulose fibres, nanofibrils and microfibrils: The morphological sequence of MFC components from a plant physiology and fibre technology point of view. **Nanoscale Research Letter**, New York, v. 6, n. 1, p. 417, Jun. 2011.

CHERIAN, B. M. et al. A novel method for the synthesis of cellulose nanofibril whiskers from banana fibers and characterization. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 56, n. 14, p. 5617-5627, Jun. 2008.

CISNEROS-LÓPEZ, E. O. et al. Effect of agave fiber surface treatment on the properties of polyethylene composites produced by dry-blending and compression molding. **Polymer Composites**, Hoboken, v. 38, n.1, p. 96-104, may 2015.

CORRÊA, A. C. et al. Cellulose nanofibers from curaua fibers. **Cellulose**, Bucharest, v. 17, n. 6, p.1183-1192, dec. 2010.

CUNHA, A. G. et al. Topochemical acetylation of cellulose nanopaper structures for biocomposites: Mechanisms for reduced water vapour sorption. **Cellulose**, Dordrecht, n. 21, v. 4, p. 2773-278, Aug. 2014.

DEEPA, B. et al. Extraction and characterization of cellulose nanofibers from banana plant. *Handbook of Polymer Nanocomposites. Processing, Performance and Application: Volume C: Polymer Nanocomposites of Cellulose Nanoparticles*, p. 65-80, Jan. 2015.

DINAND, E.; CHANZY, H.; VIGNON, M. R. Suspensions of cellulose microfibrils from sugar beet pulp. **Food Hydrocolloid**, Oxford, v.13, n. 3, p. 275–83, May 1999.

DUFRESNE, A.; CAVAILLE, J. Y.; VIGNON, M. R. Mechanical behavior of sheets prepared from sugar beet cellulose microfibrils. **Journal of Applied and Polymer Science**, Hoboken, v. 64, n. 6, p. 1185– 1194, May 1997.

DUMITRIU, S. **Polysaccharides: Structural diversity and functional versatility**. New ork: Marcel Dekker, 2005.123p.

FARUK, O. et al. Biocomposites reinforced with natural fibers. **Progress in Polymer Science**, Oxford, v. 37, n. 11, p. 1552–1596, Nov. 2012.



FISCHER, T. et al. Pyrolysis behavior and kinetics of biomass derived materials. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 62, n. 2, p. 331- 349, Feb. 2002.

FONSECA, C, S. et al. Micro/nanofibrilas celulósicas de Eucalyptus em fibrocimentos extrudados. **Cerne**, Lavras, v. 22, n. 1, p. 59-68, Feb. 2016.

FRENCH, A. D. Idealized powder diffraction patterns for cellulose polymorphs. **Cellulose**, Dordrecht, v. 2, n. 21, p. 885–896, Apr. 2014.

FUKUZUMI, H. et al. Transparent and high gas barrier films of cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation. **Biomacromolecules**, Washington, v. 10, n.1, p. 162–165, Jan. 2009.

GANAN, P. et al. Biological natural retting for determining the hierarchical structuration of banana fibers, **Macromolecular Bioscience**, Weinheim, August, v. 4, n. 10, p. 978-983, Oct.2004.

GONCALVES, A. P. B. et al. Physicochemical, Mechanical and Morphologic Characterization of Purple Banana Fibers. **Materials Research**, São Carlos v. 18, n. 2, p. 205-209, Dec. 2015.

GUIMARÃES JUNIOR, M. et al. Preparation of cellulose nanofibrils from bamboo pulp by mechanical defibrillation for their applications in biodegradable composites. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, Valencia, v. 15, n.9, p. 6751-6768, Jan. 2015a.

GUIMARÃES JUNIOR, M. et al. Starch/PVA-based nanocomposites reinforced with bamboo nanofibrils. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 70, p. 72-83, Aug. 2015b.

GUIMARAES, B.M.R. et al. Chemical treatment of banana tree pseudostem particles aiming the production of particleboards. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 38, n.1, p. 43- 49, Jan./Feb. 2014.

HENRIKSSON, M.; BERGLUND, L. A. Structure and Properties of Cellulose Nanocomposite Films Containing Melamine Formaldehyde. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v.106, n. 4, p. 2817–2824, Aug. 2007.

HERITAGE, K. J.; MANN, J.; ROLDAN-GONZALEZ, L. Crystallinity and the structure of celluloses. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 1, n. 2, p. 671–685, Feb, 1963.

IOELOVICH, M. Cellulose as a nanostructured polymer: a short review. Nanostructured cellulose: Review. **BioResources**, Raleigh v. 3, n. 4, p. 1403-1418, Oct. 2008.

IWAMOTO, S. et al. Nano-fibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites. **Applied Physics A**, New York, v. 89, n. 2, p. 461– 466, Nov. 2007.

IWAMOTO, S.; ABE, K.; YANO, H. The effect of hemicelluloses on wood pulp nanofibrillation and nanofiber network characteristics. **Biomacromolecules**, Washington, v. 9, n. 3, p. 1022–1026, Feb. 2008.

JOHAR, N.; AHMAD, I.; DUFRESNE, A. Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 37, n. 1, p. 3–99, May 2012.

KENNEDY, F.; PHILLIPS, G.O.; WILLIAMS, E. P. A. **Wood and Cellulosic industrial utilization, biotechnology, structure and properties**. New York: Halsted, 1987. 1130 p.

KIM, U. J.; EOM, S. H.; WADA, M. Thermal decomposition of native cellulose: Influence on crystallite size. **Polymer Degradation and Stability**, Oxford, v. 95, n. 5, p. 778–781, May 2010.

LENGOWSKI, E.C. et al. Cellulose acquirement evaluation methods with different degrees of crystallinity. **Scientia Forestalis/Forest Sciences**, Piracicaba, v. 41, n. 98, p. 185-194, Jun. 2013.

LI, K. et al. Analysis of the chemical composition and morphological structure of Banana pseudostem. **Bioresources**, Oxford, v. 5, n. 2, p. 576-585, Feb. 2010.

LI, R. et al. Cellulose whiskers extracted from mulberry: a novel biomass production. **Carbohydrate Polymers**, Oxford v. 76, n. 1, p. 94–99, Mar. 2009.

LÓPES-GONZALES, D. et al. Thermogravimetric mass spectrometric analysis on combustion of lignocellulosic biomass. **Bioresource Tecnology**, Oxford, v. 143, n. 1, p. 562-574, Sept. 2013.

MANDAL, A.; CHAKRABARTY, D. Isolation of nanocellulose from waste sugarcane bagasse (SCB) and its characterizatio. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 86, n. 3, p. 1291–1299, August 2011.

MEI, L. H.; OLIVEIRA, N. Caracterização de um compósito polimérico biodegradável utilizando Poli ( $\epsilon$ -caprolactona) e borra de café, *Polímeros*, São Paulo, In press, 2017.

MIRANDAA, R. P. et al. Efeito dos tratamentos superficiais nas propriedades do bagaço da fibra de piaçava *Attalea funifera Martius*. **Quimica Nova**, São Paulo, v. 38, n. 2, p. 161-165, Nov.2015.

MOON, R. J et al. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Chemical Society Reviews**, Cambridge, v. 40, n. 7, p. 3941–3994, May. 2011.

MORÁN, J et al. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. **Cellulose**, Dordrecht, v.15, n.15, p.149–159, Feb. 2008.

MUKWAYA, V. et al. An environmentally friendly method for the isolation of cellulose nano fibrils from banana rachis fibers. **Textile Research Journal**, London, v. 87, n. 1, p. 81-90, Dec. 2017.

NAKAGAITO, A.N.; YANO, H. The effect of morphological changes from pulp fiber towards nano-scale fibrillated cellulose on the mechanical properties of high-strength plant fiber based composites. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, Hoboken, n.78, v.4, p. 547-552, Mar. 2004.

NISHIMURA, H.; SARKO, A. Mercerization of cellulose. III. Changes in crystallite sizes. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 33, n.3, p.855–866, Feb. 1987.

NOGI, M. et al. Optically transparent nanofiber paper. **Advanced Materials**, Weinheim, v. 21, n.16, p.1595–1598, Feb. 2009.

PAUL, S. A. et al. Influence of polarity parameters on the mechanical properties of composites from polypropylene fibre and short banana fibre. **Composites Part A-Applied Science and Manufacturing A**, Oxford, v. 41, n.10, p.1380- 1387, Oct. 2010.

PEDRAZZI, C. et al. Morphologic evaluation of eucalyptus kraft pulp fibers with different xylans contents. **Scientia Forestalis/Forest Sciences**, Piracicaba, v. 41, n. 100, p. 515-522, Dez. 2013.

PELLISSARI, F. M.; SOBRAL, P. J. D. A.; MENEGALLI, F. C. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from banana peels. **Cellulose**, Dordrecht, v. 21, n. 1, p. 417-432, Feb. 2014.

PEREIRA, A. L. S. **Extração de nanocelulose de fibras vegetais**. .2010.54p. Monografia (Graduação em Engenharia Química)- Universidade federal do Ceará, Fortaleza, 2010.

PEREIRA, F. V. et al. Bio-based nanocomposites obtained by incorporation of cellulose nanocrystals into biodegradable polymers through casting, layer-by-layer or electrospinning methods. **Química Nova**, São Paulo, v. 37, n.7, p. 1209-1219, 2014.

PEREIRA, L et al. The use of sugarcane bagasse-based green materials for sustainable packaging design. **Smart Innovation, Systems and Technologies**, Thousand Oaks, v. 35, p. 113-123, Dec. 2015.

PETTERSEN, R.C. The chemical composition of wood. In: ROWELL, R.(ed). *The chemistry of solid wood*. **Washington, American Chemical Society**, 1984. p. 54- 126.

PICKERING, K.L. et al. Optimising industrial hemp fibre for composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Oxford, v. 38, n. 2, p. 461- 468, Feb. 2007.

POLETO, M. P.; ZATTERA, A. J.; SANTANA, R. M. C. Structural differences between wood species: Evidence from chemical composition, FTIR spectroscopy, and thermogravimetric analysis. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 126, n.1, p. 336–343, Oct. 2012.

POLETTI, M.; ORNAGHI JÚNIOR, H.L.; ZATTERA, A.J. Native cellulose: Structure, characterization and thermal properties. **Materials**, Basel, v.7, n. 9, p. 6105-6119, Aug. 2014.

POTULSKI, D, C et al. Characterization of fibrillated cellulose nanofilms obtained at different consistencies. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 44, n. 110, p. 361-372, Jun. 2016.

ROSA, M. F. et al. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 81, n. 1, p. 83- 92, May 2010.

SAITO, T. et al. Individualization of Nano-Sized Plant Cellulose Fibrils by Direct Surface Carboxylation Using TEMPO Catalyst under Neutral Conditions. **Biomacromolecules**, Washington, v. 10, n.7, p. 1992–1996, May 2009.

SALAJKOVA, M. et al. Tough nanopaper structures based on cellulose nanofibers and carbon nanotubes. **Composites Science and Technology**, Oxford, v. 87, n. 18, p. 103-110, Oct. 2013.

SATHASIVAM, K.; HARIS, M. R. H. M. Thermal properties of modified banana trunk fibers. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Dordrecht, v. 108, n.1, p. 9-17, Apr. 2012.

SATYANARAYANA, K.G.; GUIMARÃES, J.L.; WYPYCH, F. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part I: Source, production, morphology, properties and applications, Composites Part A: **Applied Science and Manufacturing**, Oxford, v. 38, n. 7, p. 1694-1709, Jul. 2007.

SCHERRER, P. Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. **Nachr. GeLs'. Wiss.** Gottingen, v. 26, p. 98-100, 1918.

SEGAL, L. et al. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. **Textile Research Journal**, Princeton, v. 29, n.10, p 786-794, Oct. 1959.

SENA NETO, A. R. et al. Characterization and comparative evaluation of termal, structural, chemical, mechanical and morphological properties of six pineapple leaf fiber varieties for use in composites. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 43, n.1, p. 529-537, May 2013.

SILVA, R. et al. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polimeros e em compósitos. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 3, p. 661-671, Abr. 2009.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. 6ª ED. LTC editora, Rio de Janeiro, p. 77-88, 2000.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. Spectrometric Identification of Organic Compounds. Sixth. New York: **John Wiley & Sons**, 1998.

SINHA, E.; ROUT, S. K. Influence of fibre-surface treatment on structural, thermal and mechanical properties of jute fibre and its composite. **Bulletin of Materials Science**, Bangalore, n. 32, v.1, p. 65-76, Feb. 2009.

SIQUEIRA, G. et al. Mechanical properties of natural rubber nanocomposites reinforced with cellulosic nanoparticles obtained from combined mechanical shearing, and enzymatic and acid hydrolysis of sisal fibers. **Cellulose**, Dordrecht, v 18, n. 1, p 57–65, Feb. 2011.

SIRÓ, I.; PLACKETT, D. Microfibrillated cellulose and new composite materials: a review. **Cellulose**, Burcharest, v. 17, n. 3, p. 459-464, Feb. 2010.

SONI, B. et al. Transparent bionanocomposite films based on chitosan and TEMPO-oxidized cellulose nanofibers with enhanced mechanical and barrier properties. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v.151, n. 20, p. 779-789, Oct. 2016.

STELTE, W.; SANADI, A.R. Preparation and Characterization of Cellulose Nanofibers from Two Commercial Hardwood and Softwood Pulps. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v.48, n.24, p.11211–11219, Oct. 2009.

SYVERUD, K. et al. A comparative study of Eucalyptus and Pinus radiata pulp fibres as raw materials for production of cellulose nanofibrils. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 84, n. 3, p. 1033–1038, Mar. 2011.

TEJADO, A. et al. Energy requirements for the disintegration of cellulose fibers into cellulose nanofibers. **Cellulose**, Dordrecht, v. 19, n. 3, p. 831-842, Mar. 2012.

TEODORO, K. B. R. et al. Whiskers de fibra de sisal obtidos sob diferentes condições de hidrólise ácida: efeito do tempo e da temperatura de extração. **Polímeros**, São Carlos, v. 21, n.4, p.280 -285, Sep. 2011.

THOMAS, M.G. et al. Nanocelluloses from jute fibers and their nanocomposites with natural rubber: Preparation and characterization. **International Journal of Biological Macromolecules**, Amsterdam, n. 81, p. 768-777, Nov. 2015.

TIBOLLA, H.; PELISSARI, F. M.; MENEGALLI, F. C. Cellulose nanofibers produced from banana peel by chemical and enzymatic treatment. **LWT - Food Science and Technology**, London, v. 59, n. 2, p. 1311-1318, Dec. 2014.

TONOLI, G. H. D. et al. Properties of cellulose micro/nanofibers obtained from eucalyptus pulp fiber treated with anaerobic digestate and high shear mixing. **Cellulose**, Dordrech, v. 23, n. 2, p. 1239-1256, Apr. 2016.

TRAVALINI, A. P. et al. Extraction and Characterization of Nanocrystalline Cellulose from Cassava Bagasse . **Journal of Polymers and the Environment**, New York, p. 1-9, Mar. 2017 Article in Press.

- VANHOLME, R. et al. Lignin biosynthesis and Structure. **Plant Physiology**, Rockville, v. 153, n. 3, p. 895- 905, Jul. 2010.
- VARDHINI, K. J. V. et al. Optimisation of alkali treatment of banana fibres on lignin removal. **Indian Journal of Fibre and Textile Research**, New Delhi, v. 41, n. 2, p. 156-160, Jun. 2016.
- VELÁSQUEZ-COCK, J. et al. R.Influence of the maturation time on the physico-chemical properties of nanocellulose and associated constituents isolated from pseudostems of banana plant c.v. Valery. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 83, p. 551-560, May. 2016.
- VITAL, B. R. **Métodos de determinação da densidade da madeira**. Viçosa, MG: Sociedade de Investigações Florestais, 21p, 1984.
- WANG, Q. Q. et al. Morphological development of cellulose fibrils of a bleached eucalyptus pulp by mechanical fibrillation. **Cellulose**, Dordrecht, v. 19, n. 5, p. 1631-1643, Oct. 2012.
- WANG, W. et al. Endoglucanase post-milling treatment for producing cellulose nanofibers from bleached eucalyptus fibers by a supermasscolloider. **Cellulose**, Dordrecht, v.23, n. 3, p. 1859-1870, June, 2016.
- YAGYU, H. et al. Chemical Modification of Cellulose Nanofibers for the Production of Highly Thermal Resistant and Optically Transparent Nanopaper for Paper Devices . **ACS Applied Materials and Interfaces**, Washington, v. 7, n. 39, p. 22012-22017, Sep. 2015.
- YANG, H. et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, Oxford, v. 86, n.12-13, p. 1781-1788, Aug. 2007.
- YANO, H.; NAKAGAITO, A. N.; IWAMOTO, S. Nano-fibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites. *Applied Physics A – Materials Science & Processing*, New York, v. 89, n. 2, p. 461–466, Jul. 2007.
- YOUSEFI, H. et al. All-cellulose nanocomposite made from nanofibrillated cellulose . **Advanced Composites Letters**, London, v.19, n.6, p. 190-195, Apr. 2010.
- YUE, Y. et al. Cellulose fibers isolated from energycane bagasse using alkaline and sodium chlorite treatments: Structural, chemical and thermal properties. **Industrial Crops and Products**, Amisterdan, v.76, p. 355-363, Dec. 2015.
- ZHANG, J. et al. Microfibrillated cellulose from bamboo pulp and its properties. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 39, p. 78-83, Apr. 2012.
- ZHANG, Z. J. et al. Effect of Pulp Concentration during Cellulase Pretreatment on Microfibrillated Cellulose and Its Film Properties. *BioResources*, Raleigh, v. 11, n. 3, p. 6540-6551, Jun. 2016.

ZIMMERMANN, M. V. G. et al. Influência do tratamento químico da fibra de bananeira em compósitos de poli(etileno-co-acetato de vinila) com e sem agente de expansão. **Polímeros**, São Carlos v. 24, n.1, p. 58-64, Jan. 2014.

ZIMMERMANN, T.; BORDEANU, N.; STRUB, E. Properties of nanofibrillated cellulose from different raw materials and its reinforcement potential. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 79, n.4, Mar. 2010.

ZULUAGA, R. et al. Cellulose microfibrils from banana rachis: Effect of alkaline treatments on structural and morphological features, **Carbohydrate Polymers**, Oxford v. 76, n. 1, p 51-59, Mar. 2009.

**ARTIGO 2 - FILMES NANOESTRUTUTADOS DESENVOLVIDOS A  
PARTIR DE RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS DA  
AGROINDÚSTRIA DA BANANA E DO CAFÉ**

**ARTIGO FORMATADO DE ACORDO COM A NBR 6022 (ABNT, 2003),  
conforme orientação do Manual de Normalização da UFLA.**



## RESUMO

Diante da necessidade de produtos sustentáveis, o uso de nanoestruturas a partir de matérias-primas renováveis pode ser uma alternativa interessante, pois além dos benefícios ambientais e ecológicos, são produtos com excelentes propriedades. O objetivo deste trabalho foi produzir e avaliar filmes nanoestruturados obtidos a partir de resíduos agrícolas (pseudocaule de bananeira e casca de café), e compará-los com filmes de polpa Kraft de eucalipto (espécie previamente tratada na indústria), em diferentes passagens pelo *grinder* (20 e 40 passagens). As fibras de pseudocaule de bananeira e casca de café passaram por pré-tratamentos químicos antes da produção das nanofibrilas de celulose. Os pré-tratamentos consistiram em tratamento alcalino 5% NaOH (hidróxido de sódio) e branqueamento alcalino (24% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 4% NaOH), visando a retirada dos constituintes amorfos presentes nas fibras para facilitar o processo de geração das nanoestruturas. A partir das suspensões das fibras pré-tratadas foram produzidas as nanofibrilas de celulose, por meio do processo mecânico de desfibrilação. Para cada tratamento foram produzidos 10 filmes, sendo formados pelo método *casting*. Foram avaliados o efeito do número de passagens pelo *grinder* nas propriedades morfológicas e ópticas dos filmes, juntamente com as propriedades estruturais (FTIR), topográfica do filme (MEV), propriedades físicas e mecânicas e seu tempo de vida no ambiente. Assim, foi possível obter filmes nanoestruturados a partir do pseudocaule de bananeira e casca de café e polpa Kraft de eucalipto por meio do processo de desfibrilação mecânica, no qual o aumento do número de passagens pelo *grinder* ocasionou a diminuição do diâmetro e opacidade dos filmes. Os filmes de casca de café apresentaram maior absorção de água após 24 horas de imersão (261 e 204%) e permeabilidade ao vapor de água (5,7 e 4,3 g.mm.KPA<sup>-1</sup>.m<sup>2</sup>) e menor resistência à tração (0,70 e 3,30 MPa) e módulo de elasticidade (0,80 e 4MPa), justificado pela sua menor densidade aparente (0,41 e 0,58 g/cm<sup>3</sup>) e maior espessura (114 e 93,5µm) quando comparados aos filmes obtidos de pseudocaule de bananeira e polpa Kraft de eucalipto. Todos os filmes apresentaram degradação no período avaliado (18 semanas), sendo os filmes de pseudocaule de bananeira os que apresentaram maior variação na perda de massa.

**Palavras-chaves:** Nanofibrilas de celulose, resíduos agrícolas, filmes nanoestruturados.

## NANOESTRUTUTED FILMS DEVELOPED FROM LIGNOCELLULOSIC RESIDUES FROM BANANA AGROINDUSTRY AND COFFEE

### ABSTRACT

Faced with the need for sustainable products, the use of nanostructures from renewable raw materials can be an interesting alternative, since besides the environmental and ecological benefits, they are products with excellent properties. The objective of this work was to produce and evaluate nanostructured films obtained from agricultural residues (banana pseudocaule and coffee husk), and to compare them with films of eucalyptus Kraft pulp (species previously treated in the industry), in different passages by the grinder (20 and 40 passages). The pseudocaule fibers of banana and coffee husk underwent chemical pre-treatments prior to the production of cellulose nanofibrils. The pre-treatments consisted of 5% NaOH (alkaline bleaching) and alkaline bleaching (24% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 4% NaOH), aiming to remove the amorphous constituents present in the fibers to facilitate the nanostructures generation process. From the pre-treated fiber suspensions, the cellulose nanofibrils were produced by the mechanical defibrillation process. For each treatment 10 films were produced, being formed by the casting method. The effect of the number of passes by the grinder on the morphological and optical properties of the films, together with the structural properties (FTIR), topographic film (SEM), physical and mechanical properties and their life time in the environment were evaluated. It was possible to obtain nanostructured films from the pseudocaule of banana and coffee husk and eucalypt kraft pulp by means of the mechanical defibrillation process, in which the increase of the number of passes through the grinder caused the decrease of the diameter and opacity of the films. The coffee husk films presented higher water absorption after 24 hours of immersion (261 and 204%) and water vapor permeability (5.7 and 4.3 g.mm.KPA<sup>-1</sup>.m<sup>2</sup>) and lower resistance to (0.70 and 3.30 MPa) and modulus of elasticity (0.80 and 4MPa), justified by its lower apparent density (0.41 and 0.58 g / cm<sup>3</sup>) and higher thickness (114 and 93.5 μm ) When compared to the films obtained from banana pseudocaule and eucalypt kraft pulp. All films showed degradation in the evaluated period (18 weeks), with pseudocaule banana films showing the greatest variation in mass loss.

**Keywords:** Cellulose nanofibrils, agricultural residues, nanostructured films.

## 1 INTRODUÇÃO

As nanofibras de celulose têm recebido cada vez mais atenção nos últimos anos, devido às suas estruturas e excelentes propriedades, como alta relação de aspecto e cristalinidade, e excelentes propriedades mecânicas com baixo coeficiente de expansão térmica (MOON et al., 2011), sendo utilizadas para incorporação em compósitos poliméricos (FONSECA et al., 2016), *nanopapers* (YAGYU et al., 2015), aerogéis (ZHOU et al., 2016), filmes nanoestruturados (BUFALINO et al., 2015; POTULSKI et al., 2016), incorporando em papéis (POTULSKI et al., 2014), dentre outros.

Segundo Frone, Panaitescu e Donescu (2011), os métodos usualmente utilizados para a produção de nanofibras de celulose são: mecânicos, químicos, físicos e biológicos. Dependendo do método de obtenção, as nanoestruturas podem ser denominadas como: nanocristais, *nanowhiskers*, nanofibras e celulose microfibrilada (MFC) (NYSTROM et al., 2010). A celulose microfibrilada (MFC) ou também denominada de nanofibrilas de celulose apresenta dimensões que variam de 10-100 nm, devido à desintegração da parede celular, e são obtidas por processos mecânicos de homogeneização (GARDNER et al., 2008), em que grande parte da região amorfa é mantida. Esse processo ocorre, pois as fibras de celulose são forçadas por meio de uma abertura entre um disco de pedra rotativo e outro disco de pedra estático, que geram forças de cisalhamento que promovem a quebra das ligações de hidrogênio (SIRÓ; PLACKETT, 2010).

Uma das possíveis formas de obtenção dessas nanoestruturas é por meio de um moinho microfibrilador especializado denominado *grinder*, cujo mecanismo consiste na quebra de ligações de hidrogênio devido às forças de cisalhamento levando à individualização dos feixes das microfibrilas da estrutura em multicamadas da parede celular (SIRÓ; PLACKETT, 2010). Todavia, para a geração dessas nanoestruturas, as fibras devem passar por vários tratamentos físicos e/ou químicos.

Geralmente, inicia-se a modificação química com um tratamento alcalino (ROSA et al., 2010), constituído basicamente da imersão da fibra em álcali, sob aquecimento e forte agitação. Neste processo ocorre remoção de lignina, hemicelulose e outros componentes das fibras (GONÇALVES et al., 2015; LIEW et al., 2015; VARDHINI et al., 2016), podendo ocasionar aumento das propriedades da celulose como reatividade química, estabilidade dimensional, tração, rugosidade, dentre outras (ZUBER et al., 2012). A extensão com que ocorrem essas mudanças depende do tempo de tratamento, temperatura, concentração de

NaOH, grau de polimerização e fonte de celulose utilizada (SAMEI et al., 2008). Assim a escolha de um pré-tratamento adequado aliado com a utilização da matéria-prima pode reduzir o consumo de energia e facilitar o processo de geração dessas nanoestruturas (ZIMMERMANN; BORDEANU; STRUBA, 2010).

Atualmente a principal fonte de exploração de nanofibrila de celulose é a polpa Kraft (CARRASCO, 2011), conforme os vários experimentos reportados (TONOLI et al., 2012; REZAYATI CHARANI et al., 2013; TONOLI et al., 2016; WANG et al., 2015; POTULSKI et al., 2016; ZHANG et al., 2016). Todavia, a utilização de outras fibras vegetais também vem sendo explorada visando à geração de nanofibrilas tais como: fibras da bananeira (ELANTHIKKAL et al., 2010; ABRAHAM et al., 2011), juta e abacaxi (ABRAHAM et al., 2011), palmeira (OWOLABI et al., 2016), algodão (CHEN et al., 2014), dentre outras.

A atividade agrícola no Brasil é geradora de resíduos que podem ser fontes de fibras vegetais, principalmente após a colheita em grandes lavouras. O cultivo de bananeira possui grande importância na cadeia agrícola brasileira, sendo o Brasil o quinto maior produtor mundial de banana, FAO (2013), com uma produção de 6,962 milhões de toneladas em uma área plantada de 474,054 hectares (IBGE, 2017), e conseqüentemente gerador de grande quantidade de resíduos agroindustriais. Segundo Souza et al. (2010), além dos frutos descartados para comercialização, a cada tonelada de fruto colhido são gerados aproximadamente 10 toneladas de resíduos, entre os quais a casca do fruto industrializado, o pseudocaule, as folhas e o engaço da bananeira. Quando não são aproveitados na compostagem, ou artesanato ou cobertura do solo, esses resíduos são depositados de maneira inadequada, podendo ser fonte de inóculo de doenças ou poluidores do ambiente.

Outro produto agrícola produzido em grande quantidade pelo Brasil é o café (INTERNATIONAL COFFEE ORGANIZATION-ICO, 2014), ocupando o lugar de maior produtor de café mundial, sendo desta forma responsável por uma grande quantidade de resíduo (DIAS et al., 2014). Estima-se que são geradas aproximadamente 225 milhões de toneladas de resíduos líquidos (25 toneladas de águas residuais por tonelada de grãos de café) e 9,9 milhões de toneladas de resíduos sólidos, incluindo casca, polpa, mucilagem, pergaminho, película prateada e borra de café (1,1 toneladas de resíduos sólidos por tonelada de grãos de café) (DIAS et al., 2014). Para os resíduos sólidos, atenção especial deve ser dada quanto ao acúmulo de pilhas de cascas de café em locais onde é feito o beneficiamento dos frutos do cafeeiro, podendo causar alterações na permeabilidade do solo, salinidade, concorrendo para o aparecimento de efeitos tóxicos e diminuição da disponibilidade de água

para as plantas (LOEHR, 1984). Apesar das consequências negativas dos resíduos do café e de seu grande potencial como matéria-prima, existe pouca informação quanto ao seu aproveitamento na geração de produtos de valor maior agregado.

Diante do exposto, o objetivo geral deste trabalho foi produzir e caracterizar filmes nanoestruturados obtidos a partir de resíduos agrícolas de pseudocaule de bananeira e casca de café, e compará-los com filmes obtidos a partir da polpa Kraft de eucalipto em diferentes processos de desfibrilação mecânica e verificar a resistência quanto a biodegradabilidade em solo simulado.

## **2 MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.1 Matéria-prima e tratamento químico**

O pseudocaule de bananeira (*Musa sp.*) e a casca de café foram coletados da Universidade Federal de Lavras, latitude 21° 14 'S, longitude 45° 00 W e cerca de 900 m de altura. O pseudocaule foi desfibrilado manualmente e seco em condições ambientais (a cerca de 25°C e 70% UR). Ambas as fibras foram transformadas em pequenas partículas por meio do moinho de martelo, sendo posteriormente separados em peneiras sobrepostas de 40 e 60 mesh, utilizando somente a fração retida na peneira de 60 mesh. Em seguida essas partículas foram secas a 60°C por um período de 24 h, para posterior realização dos tratamentos químicos. A polpa Kraft branqueada de eucalipto de origem comercial foi fornecida pela empresa Suzano Papel e Celulose.

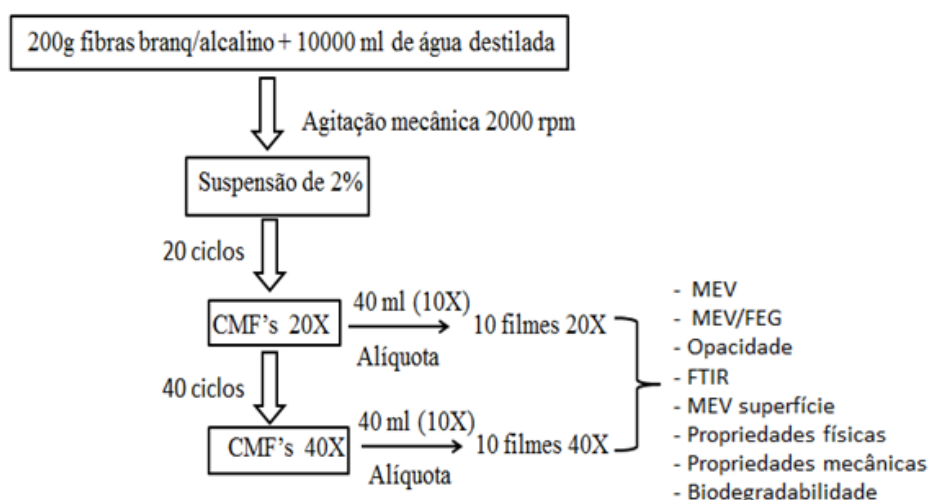
Para o tratamento químico alcalino das fibras de pseudocaule de bananeira e casca de café foi utilizada a metodologia descrita por Pereira et al. (2010), com algumas adaptações. Sendo utilizada para cada 5 g de fibra seca, 100 mL de solução de NaOH 5% (m/v), por um período de 2 h a 80°C, e agitação de 1500 rpm. Decorrida essa etapa, as fibras foram lavadas para a retirada completa do produto e secas por um período de 24 h a 50°C para posterior tratamento de branqueamento/alcalino. Para o tratamento branqueamento juntamente com o tratamento alcalino das fibras, foi utilizada a metodologia descrita por Pereira et al. (2010) com algumas adaptações, e para cada 5 g de fibras foi utilizado um volume de 100 mL de solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 24% (v/v) e NaOH 4% (m/v), a uma temperatura de 80°C, sob agitação 1500 rpm durante 2 h. Após o tratamento, as amostras foram lavadas para a retirada completa dos

produtos químicos e secas em estufa a 50°C até peso constante para posterior transformação em nanofibrilas de celulose e geração dos filmes nanoestruturados.

## 2.2 Obtenção das nanofibrilas de celulose e produção dos filmes nanoestruturados

Para a obtenção das nanofibrilas de celulose, as amostras pós-tratamentos químicos foram dispersas em água em uma concentração de 2% massa seca (IWAMOTO et al., 2008), e agitadas por um período de 10 minutos em uma rotação de 2000 rpm, para a obtenção de uma suspensão de fibras homogeneizadas. Para a produção das nanofibrilas foi utilizado os procedimentos sugerido por Guimarães Jr. et al. (2015a) e Bufalino et al. (2015), no qual a solução contendo água mais 2% em fibras foi processada no desfibrilador mecânico com uma rotação de 1600 rpm, mantendo a corrente elétrica consumida de 5 A. O número de passagens das suspensões adotado para este estudo foi de 20 e 40 passagens. Para cada passagem foram retiradas alíquotas de 40 mL da solução de nanofibrilas de celulose que foram vertidas em placas de petri de acrílico com diâmetro de 15 cm para posterior produção dos filmes, sendo produzidos 10 filmes para cada tratamento. A secagem foi realizada a 20°C ± 3°C e 65% de umidade relativa (*casting*). Sendo posteriormente climatizados por um período de uma semana em sala de climatização (20 ± 3°C e 65%) para posterior avaliação de suas propriedades (figura 1).

Figura 1 - Fluxograma do processamento mecânico para obtenção das nanofibrilas de celuloses, juntamente com as propriedades analisadas.



Fonte: Da autora (2017).

## 2.3 Avaliação das fibras e das nanofibrilas

Os parâmetros e procedimentos adotados para os testes e análises dos diferentes materiais são apresentados a seguir:

### 2.3.1 Caracterização das dimensões e disposição das fibras e nanofibrilas

Para a determinação do diâmetro das diferentes fibras utilizadas foi utilizada a microscopia eletrônica de varredura (MEV) LEO EVO 40 XVP. Todas as amostras foram submetidas ao processo de metalização por *sputtering*, com deposição de um filme de ouro sobre a superfície das fibras.

Para o preparo das amostras para a caracterização das dimensões das nanofibrilas foi utilizada a microscopia eletrônica MEV/FEG, na qual alíquotas de 0,1 mL de amostras suspensas foram diluídas em 10 mL de água MilliQ e dispersas utilizando equipamento de ultrassom de ponteira Branson modelo 101-147-037 (diâmetro de ponta de 0,0122m) operando a 50% de amplitude, por 3 min, em banho de gelo para se evitar aquecimento da amostra. A partir da solução já diluída e dispersa fez-se nova diluição (0,1 mL em 10,0 mL) e nova dispersão, nas mesmas condições. Posteriormente, pingou-se uma gota da amostra duplamente diluída em placa de silício e deixou-se secar em temperatura ambiente, sendo em seguida afixada sobre um porta-amostra de MEV-FEG com uso de fita condutora (carbono) e condicionada por 24 h em dessecador. Foi utilizado o microscópio Jeol, modelo JSM 6701, equipado com uma fonte de emissão de campo (FEG - Field Emission Gun), com modo de operação de SEI, WD: 3 mm, e voltagem de aceleração de 4 KV e corrente: 10 uA, com *spot size* (abertura de feixe): 7, sem recobrimento da amostra. Sendo avaliado o efeito das diferentes passagens pelo moinho *grinder* na estrutura morfológica das nanofibrilas de celulose de pseudocaule de bananeira, casca de café e polpa Kraft de eucalipto. As nanofibrilas de polpa Kraft de eucalipto não foram tomadas como dados, pois apenas serviram de meio comparativo. Para a determinação do diâmetro das fibras e das nanofibrilas de celulose foi utilizado o software Image J<sup>®</sup>, no qual as dimensões foram mensuradas utilizando-se a ferramenta *measure*.

## **2.4 Avaliação das propriedades dos filmes nanoestruturados**

### **2.4.1 Avaliação da opacidade**

A opacidade aparente dos filmes foi determinada com a ajuda de um espectrofotômetro Clay<sup>®</sup> 50 UV-vis, modelo Beckman 640B. Os filmes foram cortados em retângulos e aderidos à parede interna da cubeta do espectrofotômetro. Nessas condições, foi medida a absorvância em 600 nm, utilizando a média de 10 medidas. Os resultados foram apresentados como a razão entre a absorvância e a espessura do filme (mm) ( $Abs_{600nm} \text{ mm}^{-1}$ ) conforme (PARK; ZHAO, 2004).

### **2.4.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)**

A análise de espectroscopia FTIR por transmitância foi realizada com os materiais previamente secos a 50°C para a remoção total da umidade, sendo posteriormente incorporadas ao KBr na proporção de 1:100 (m/m), homogeneizadas e trituradas. Os espectros de FTIR foram obtidos empregando-se o equipamento Irapinity-1, da marca Shimadzu, no intervalo de frequência entre 500 e 4000  $\text{cm}^{-1}$  com uma resolução de 2  $\text{cm}^{-1}$ .

### **2.4.3 Análise da superfície - Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

As amostras de filmes foram dispostas sobre fitas adesivas de carbono dupla face, onde foram coladas sobre porta-amostras de alumínio (*stubs*), recobertas por ouro. As micrografias de MEV obtidas por um microscópio eletrônico de varredura modelo JMS 6510 (JEOL®) com voltagem de 10 kV. Sendo avaliado o efeito dos diferentes passagens pelo moinho *grinder* na superfície superior dos filmes e na superfície de fratura após o ensaio de tração.

### **2.4.4 Propriedades físicas**

#### **2.4.4.1 Espessura**



A espessura dos filmes foi determinada por meio da média da espessura de seis medições em posições aleatórias, utilizando o micrômetro digital (com resolução de 1 µm), em triplicata.

#### **2.4.4.2 Gramatura**

A gramatura dos filmes é definida como o peso de uma determinada área do material e está diretamente relacionada à resistência dos filmes e com as propriedades de barreira (resistência a gases e vapor d'água) (SARANTÓPOULOS et al., 2002). A gramatura (g/m<sup>2</sup>) dos filmes foi determinada de acordo com a Norma T410–OM02.

#### **2.4.4.3 Densidade aparente**

A densidade aparente dos filmes, expressa em g/cm<sup>3</sup>, sendo dada pela relação entre a gramatura e espessura dos filmes (Norma T220–OM01).

#### **2.4.4.4 Umidade**

Para a determinação da umidade dos filmes foram utilizados os procedimentos descritos na Norma T412–OM02.

#### **2.4.4.5 Absorção de água após 24 h de imersão**

Para avaliação da absorção de água, os filmes com 30 mm foram imersos em água, por um período de 24 h. A razão de absorção de água foi estimada de acordo com (1).

$$AA_{24h} = \left( \frac{M_f - M_i}{M_i} \right) * 100 \quad (1)$$

Em que:

M<sub>i</sub>= Massa inicial da mostra climatizada;

M<sub>f</sub>= Massa final da amostra após imersão;

#### **2.4.4.6 Solubilidade após 24 h de imersão em água**

Amostras dos filmes, com 30 mm de diâmetro, foram mantidas em umidade relativa de 65% e temperatura de  $20^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ , pesadas e imersas em 100 mL de água destilada por 24 h. Após esse período, a água foi drenada e os filmes foram secos em estufa a  $105^{\circ}\text{C}$  durante 24 h, sendo suas massas posteriormente mensuradas. A porção dos filmes solubilizada em água foi calculada de acordo com (2). Para tanto, foram avaliados três corpos de prova de cada filme.

$$\text{MS 24h} = \left( \frac{M_i - M_f}{M_i} \right) * 100 \quad (2)$$

Em que:

MS 24h = porcentagem de material solubilizado;

$M_i$  = massa inicial da amostra;

$M_f$  = massa final da amostra;

#### 2.4.4.7 Permeabilidade ao vapor de água

A permeabilidade ao vapor de água é a medida da facilidade com que um material pode ser penetrado pelo vapor de água. O método padrão E96-95 da American Society for Testing and Materials (ASTM, 1995) define a permeabilidade como a taxa de transmissão de vapor de água através da unidade de área do material plano, a uma determinada espessura, induzida pela diferença de pressão de vapor entre duas superfícies específicas, em temperatura definida.

A permeabilidade ao vapor de água dos filmes foi determinada baseada no método dessecante E96-80 da American Society for Testing and Materials (ASTM, 1989). Amostras dos filmes com espessuras próximas e conhecidas foram colocadas em células de permeação contendo sílica no seu interior e condicionadas em dessecadores com água destilada a  $25^{\circ}\text{C}$ . A cada dia os filmes foram pesados em balança analítica, por um período de 10 dias, sendo avaliados 5 amostras por filme. A taxa de permeabilidade (TPVA) e a permeabilidade ao vapor de água (PVA) foram calculadas com utilização das equações 3 e 4.

$$\text{TPVA} = w/t.a \quad (3)$$

Em que:

w = massa (g) da célula de medida;

t = tempo (dias);

a = área exposta do filme ( $\text{m}^2$ ).

A relação w/t foi calculada por regressão linear dos pontos experimentais de ganho de massa (g) do filme em função do tempo (dias).

$$PVA = \frac{TPVA \cdot e \cdot 100}{p(URf - URd)} \quad (4)$$

Em que:

TPVA = taxa de permeabilidade ao vapor de água;

e = espessura do filme (mm) na célula de medida;

p = pressão de vapor da água (3,16746 kPa ~ 24,076 x 105 mmHg);

URf – URd = é a diferença entre a umidade fora e dentro do recipiente a 25 °C.

#### 2.4.5 Propriedades mecânicas dos filmes

Os ensaios de resistência à tração dos filmes foram realizados de acordo com os procedimentos da norma ASTM D882-12 (ASTM, 2013), sendo utilizado o texturômetro (Stable Micro Systems, TA TX 2i, Inglaterra). A distância entre as garras foi de 50 mm e a velocidade de ensaio de 0,8 mm s<sup>-1</sup>. Foram testados cinco corpos de prova de cada tratamento, em que cada corpo de prova apresentou dimensão de 25 x 100 mm. Duas propriedades foram obtidas: resistência à tração (RT) e módulo de elasticidade (ME). Os cálculos foram realizados segundo a equação 5 e 6.

$$\sigma = F/A_0 \quad (5)$$

$\sigma$  = tensão máxima de tração ou resistência a tração (RE) em (MPa);

F = força máxima aplicada no corpo de prova (N);

A<sub>0</sub> = área inicial do corpo de prova (mm<sup>2</sup>).

$$ME = \sigma/\epsilon \quad (6)$$

ME = Módulo de elasticidade ou módulo Young (MPa);

$\sigma$  = Tensão máxima de tração (MPa);

$\epsilon$  = deformação elástica do corpo de prova (adimensional).

#### **2.4.6 Avaliação da biodegradabilidade**

A biodegradabilidade dos filmes nas diferentes passagens pelo moinho *grinder* foi avaliada conforme a Norma ASTM 6400-99 que consiste na medição da perda de massa do material em exposição ao solo.

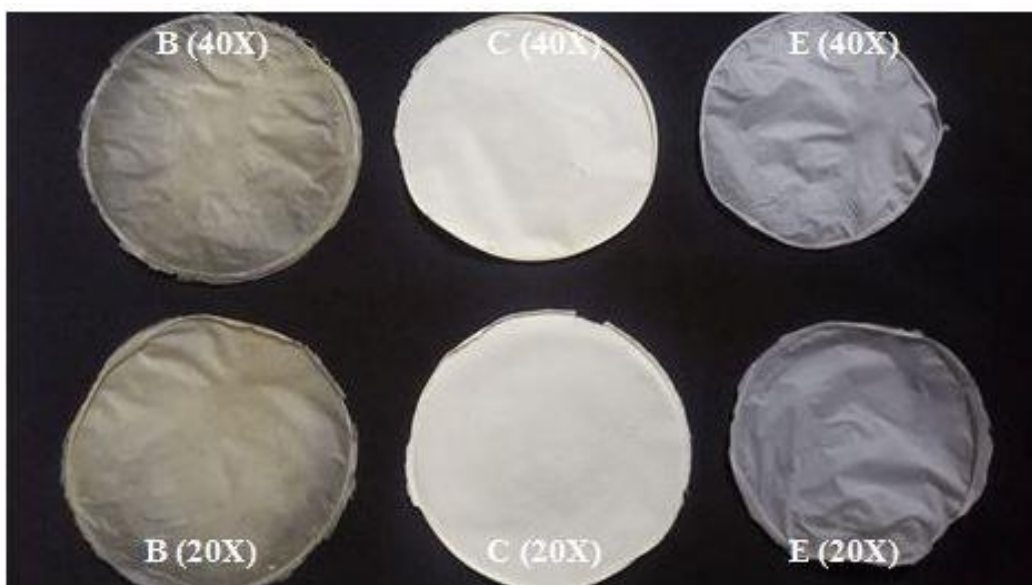
No preparo do solo foram utilizados os procedimentos descritos por (BARDI; ROSA, 2007) com algumas adequações. Para isso, utilizou-se 23% de esterco bovino, 23% terra, 23% de areia e 31% de água. As amostras foram enterradas separadamente em recipientes contendo solo simulado previamente preparado. Sendo monitorada a perda de massa dos filmes, por meio de pesagens semanais durante um período de 18 semanas, utilizando cinco filmes por tratamento. Decorrido o tempo necessário para análise, as amostras foram removidas do solo e então cada filme foi fotografado, pois o resultado desta análise é também visual. Segundo Shah et al. (2008), alguns parâmetros visuais que podem ser considerados na caracterização de uma possível degradação com ou sem ação direta de micro-organismos seriam: formação de pequenas trincas, formação de alguns poros, fragmentação, coloração diferenciada e a formação de um biofilme na superfície do polímero.

### **3 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

#### **3.1 Aspecto visual**

O aspecto visual dos filmes gerados a partir das nanofibrilas de celulose de pseudocaule de bananeira, casca de café e polpa Kraft de eucalipto permite inferir que a variação de cor ocorreu principalmente entre as espécies, enquanto o aumento do número de passagens pelo moinho *grinder* não teve diferença no aspecto visual (Figura 2).

Figura 2 - Aspecto visual dos diferentes filmes produzidos



Legenda: (B20x) Filme de pseudocaule de bananeira com 20 passagens; (B40x) filme de pseudocaule de bananeira com 40 passagens; (C20x) filme de casca de café com 20 passagens; (C40x); filme de casca de café com 40 passagens; (E20x) filme de polpa Kraft de eucalipto com 20 passagens; (E40x) filme de polpa Kraft de eucalipto com 40 passagens.

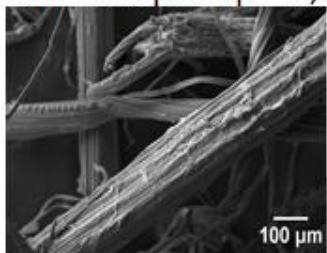
Fonte: Da autora (2017).

### **3.2 Efeito do número de passagens pelo *grinder* no diâmetro das fibras e nanofibrilas e opacidade dos filmes nanoestruturados**

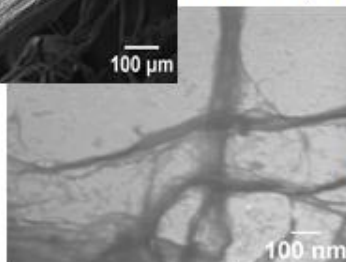
A desfibrilação mecânica promoveu alterações no diâmetro das estruturas assim como alterações na opacidade dos filmes nanoestruturados, conforme pode ser visualizado nas Figuras 3, 4 e 5.

Figura 3 - Micrografia de MEV das fibras e MEV/FEG das nanofibrilas e filmes obtidos do pseudocaule de bananeira.

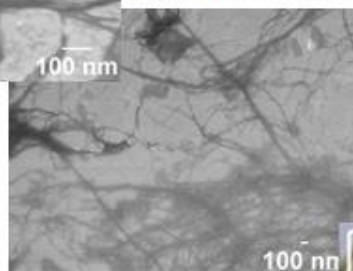
Dm= 175  $\mu$ m Dp= 2,53



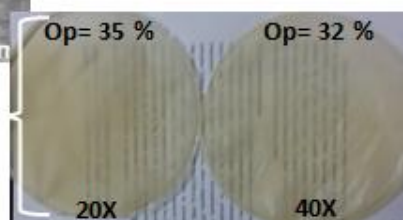
Dm= 15,4 nm Dp= 3,07 - 20X moinho



Dm= 11,4 nm Dp=6,33 - 40X moinho



15 cm

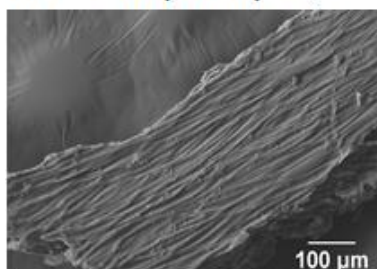


Legenda: Diâmetro médio das micro e nanoestruturas do pseudocaule de bananeira obtidas de MEV e MEV/ FEG em 20 passagens (20X) e 40 passagens (40X) pelo *grinder* e seu desvio padrão (Dp), juntamente com aspecto visual e opacidade (Op).

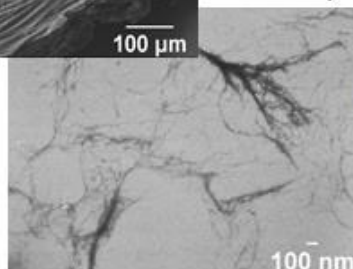
Fonte: Da autora (2017).

Figura 4 - Micrografia de MEV das fibras e MEV/FEG das nanofibrilas e filmes obtidos da casca de café

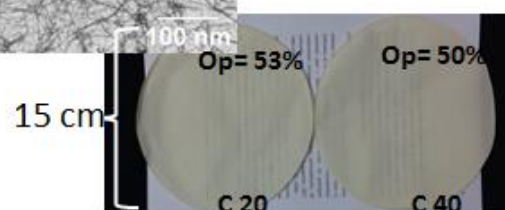
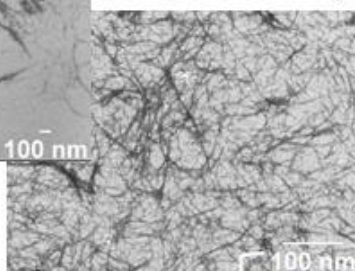
Dm= 302  $\mu$ m Dp=3,4



Dm=30,32 nm Dp= 13,24 - 20X moinho



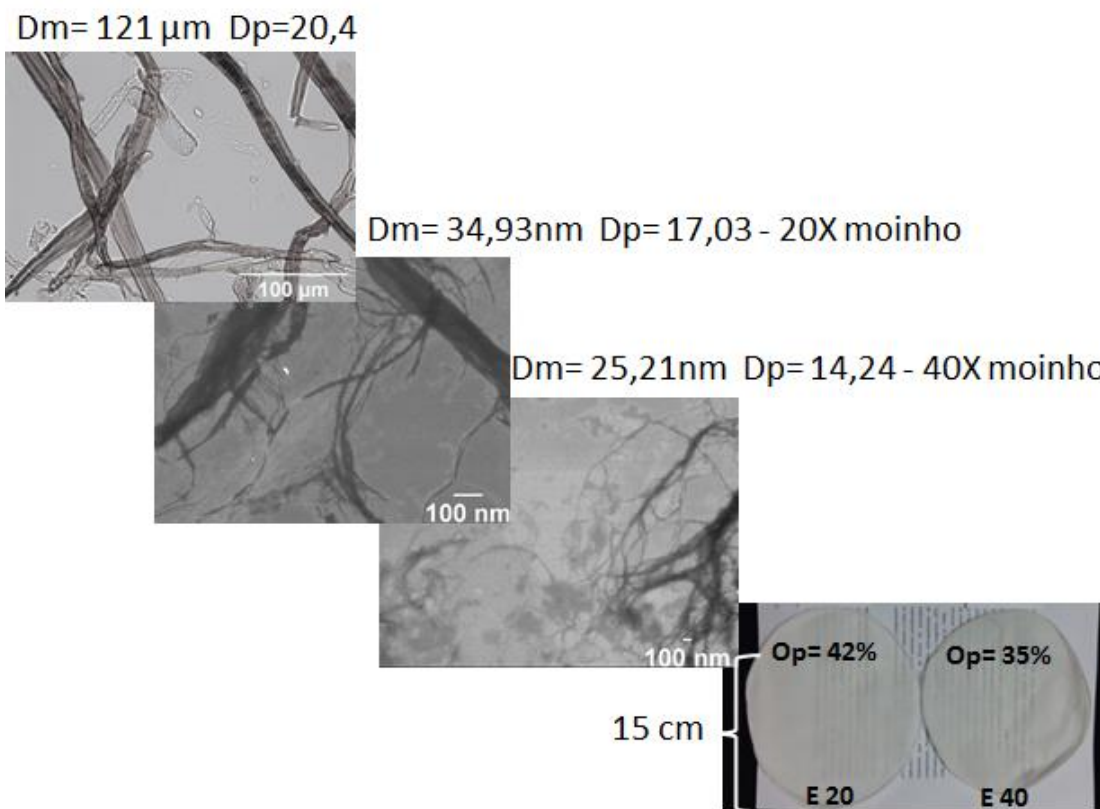
Dm= 11,87nm Dp= 4,95 - 40X moinho



Legenda: Diâmetro médio das micro e nanoestruturas da casca de café obtidas de MEV e MEV/FEG em 20 passagens (20X) e 40 passagens (40X) pelo *grinder* e seu desvio padrão (Dp), juntamente com aspecto visual e opacidade (Op).

Fonte: Da autora (2017).

Figura 5 - Micrografia de MEV das fibras e MEV/FEG das nanofibrilas e filmes obtidos da polpa Kraft de eucalipto.



Legenda: Diâmetro médio das micro e nanoestruturas da polpa Kraft de eucalipto obtidas de MEV e MEV/ FEG em 20 passagens (20X) e 40 passagens (40X) pelo *grinder* e seu desvio padrão (Dp), juntamente com aspecto visual e opacidade (Op).

Fonte: Da autora (2017).

Segundo Syverud et al. (2011), as nanofibrilas de celulose apresentam diâmetro menor que 100 nm. Neste estudo, foi observado que à medida que se aumenta o processo de desfibrilação mecânica tem-se a diminuição do diâmetro das nanofibrilas de celulose que variou de 175  $\mu$ m a 11,4 nm para o pseudocaule de bananeira, de 302  $\mu$ m a 11,87 nm para a casca de café e de 121  $\mu$ m a 25,21 nm para a polpa Kraft de eucalipto, o que mostra a efetividade quanto ao processo de desfibrilação mecânica, devido a transformação das fibras lignocelulósicas de micro para nano escala.

A opacidade diminui em 8,57% para os filmes de pseudocaule de bananeira, saindo de 35% para 32%. Os filmes de casca de café tiveram uma diminuição da opacidade de 5,66%, saindo de 53% para 50%. Enquanto que, os filmes de polpa Kraft de eucalipto apresentaram diminuição na sua opacidade cerca de 16,66%, saindo de 42% para 35%. Os resultados mostram que a elevação no grau de desfibrilação provocou a diminuição da barreira ótica, permitindo a passagem maior quantidade de luz através dos filmes. Esse comportamento



demonstra que o aumento do processo de desfibrilação mecânica contribui para o aumento da transparência dos filmes nanoestruturados. Segundo Viana (2013), esse comportamento pode estar relacionado à diminuição no tamanho das fibras durante o processo de desfibrilação e aumento da área específica das mesmas, permitindo uma maior ligação entre as nanofibrilas e menor espaço vazio ou menor tamanho dos poros entre elas, resultando em uma maior densidade e transparência. Sendo os filmes de polpa Kraft de eucalipto e pseudocaule de bananeira os que apresentaram maiores variação na perda de opacidade, indicando maior transparência à medida que se aumenta o processo de desfibrilação para essas espécies.

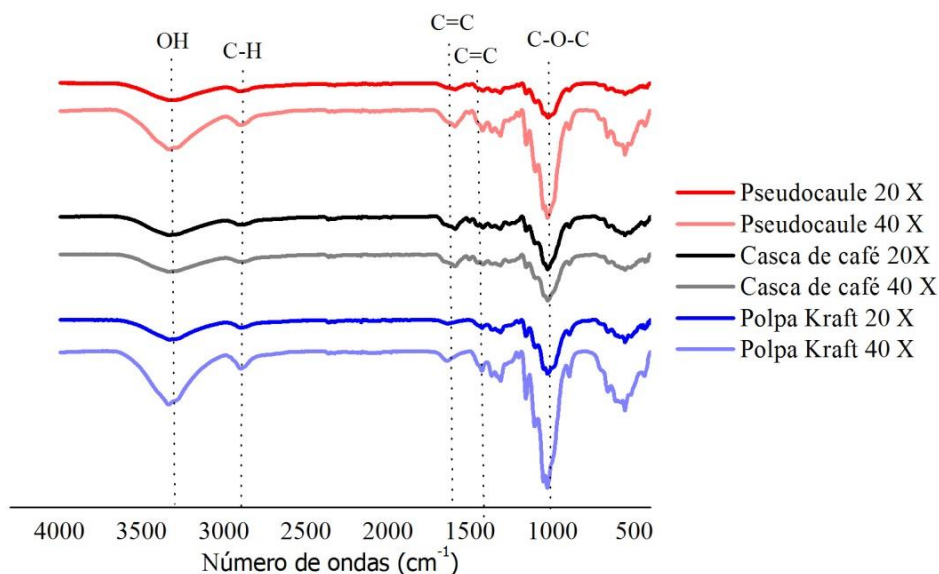
Contudo, Wang et al. (2015) reportaram diminuição do grau de opacidade de 18,2 para 3,7% à medida que se aumenta o número de passagens pelo microfluidizador, utilizando fibras de polpa de eucalipto tratadas com endoglucanases. Enquanto que, Zhu, Sabo e Luo (2011) observaram diminuição da opacidade de 85% para 12% em nanofibrilas de polpa Kraft submetidas ao tratamento químico seguido de mecânico (microfluidizador).

### **3.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)**

Foi possível comparar a estrutura química (grupos funcionais) dos filmes obtidos das nanofibrilas de pseudocaule de bananeira, casca de café e polpa Kraft nas diferentes passagens pelo *grinder* por meio da análise de espectroscopia vibracional na região do infravermelho (Figura 6). Como pode ser visto nesta figura, todos os espectros foram semelhantes, o que indica semelhança nas composições químicas de todas as amostras.

Uma banda de absorção foi observada no início do espectro (Figura 6) com pico em  $3300\text{ cm}^{-1}$ , correspondente ao grupo OH (SILVERTEIN et al., 2000) e às ligações de hidrogênio intermoleculares. Segundo Tonoli et al. (2016), esse pico fornece informações consideráveis sobre as ligações de hidrogênio nas micro/nanofibras. Foi observado também que o aumento do processo de desfibrilação mecânica promoveu um aumento na intensidade desta banda para os filmes de pseudocaule de bananeira e polpa Kraft de eucalipto, sugerindo que mais grupos hidroxílicos livre foram expostos na celulose (ABRAHAM et al., 2013), provavelmente o aumento da área superficial específica, com o aumento no processo de desfibrilação mecânica pode ter tornado os grupos OH das nanofibras mais disponíveis, aumentando desta forma a reatividade da mesma. Já para os filmes de casca de café não foi observado nenhuma diferença com o aumento do número de passagens pelo *grinder*.

Figura 6 - Espectros dos filmes nanoestruturados de pseudocaule de bananeira, casca de café e polpa Kraft de eucalipto em 20 e 40 passagens pelo *grinder*.



Fonte: Da autora (2017).

O pico que pode ser verificado a aproximadamente  $2900 \text{ cm}^{-1}$  nos espectros de todos os filmes é referente à absorção devido ao estiramento simétrico e assimétrico das ligações C-H oriundas do grupamento da celulose, típicas de materiais orgânicos (SILVERSTEIN et al., 2000), havendo pouca alteração dessas bandas com o aumento do processo de desfibrilação mecânica para os diferentes filmes obtidos.

Em  $1598$  e  $1446 \text{ cm}^{-1}$  são observados os picos referentes à deformação axial C=C dos anéis aromáticos da lignina (ALEMDAR; SAIN, 2008; ROSA et al., 2010; THOMAS et al., 2015). A banda em  $1022 \text{ cm}^{-1}$  foi atribuída à vibração do anel piranose -C-O-C- (ELANTHIKKAL et al., 2010), segundo os autores o aumento da intensidade dessa banda mostra o aumento do teor de celulose. Foi observado ainda, um aumento da intensidade dessa banda com o aumento do processo de desfibrilação mecânica nos filmes de pseudocaule de bananeira e polpa Kraft de eucalipto, fato não observado para as fibras de casca de café.

De forma geral, os filmes nanoestruturados independentemente da espécie utilizada, apresentaram comportamento semelhante com relação ao aspecto químico. Em que o processo utilizado para produção dos filmes não alterou a estrutura química do material, não havendo o aparecimento de nenhum pico novo de absorção nos diferentes tratamentos avaliados. Essa ausência de pico indicou que não houve novos grupos funcionais gerados durante o processo de desfibrilação mecânica. No entanto, a intensidade de absorção dos picos foi alterada,

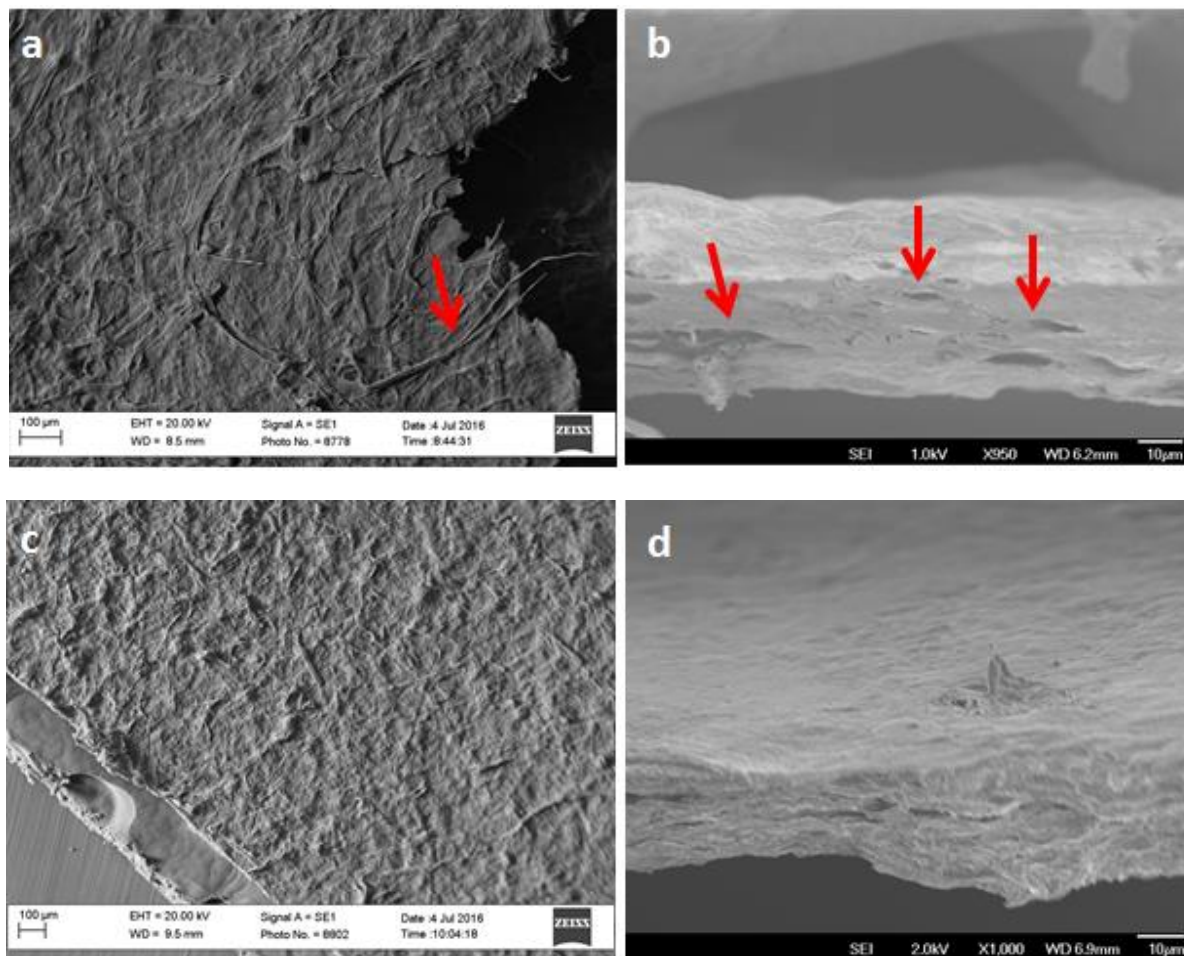
revelando que as estruturas moleculares foram afetadas pelo processo mecânico de desfibrilação.

### **3.4 Avaliação do processo de desfibrilação na superfície do filme**

A microscopia eletrônica foi empregada para analisar o efeito do número de passagens pelo *grinder* na microestrutura dos filmes nanoestruturados (Figuras 7, 8 e 9).

Em 20 passagens havia a presença de algumas fibras que não sofreram desfibrilação, principalmente nos filmes de casca de café, essas fibras apresentam-se como fonte de defeitos, devido à formação de poros por causa do seu tamanho. Segundo Siró e Placket (2010), as suspensões de nanocelulose são heterogêneas, podendo conter fragmentos não desfibrilados e compridos. Observou-se também que à medida que se aumenta o número de passagens, verifica-se uma diminuição das áreas com porosidade, devido à estrutura mais compacta e de maior densidade, ocasionada pela diminuição do tamanho nas nanofibrilas de celulose nos filmes, justificado pela efetivação de um número maior de ligações de hidrogênio, devido a maior área específica com a presença de grupamentos ligantes (ZIMMERMANN et al., 2010).

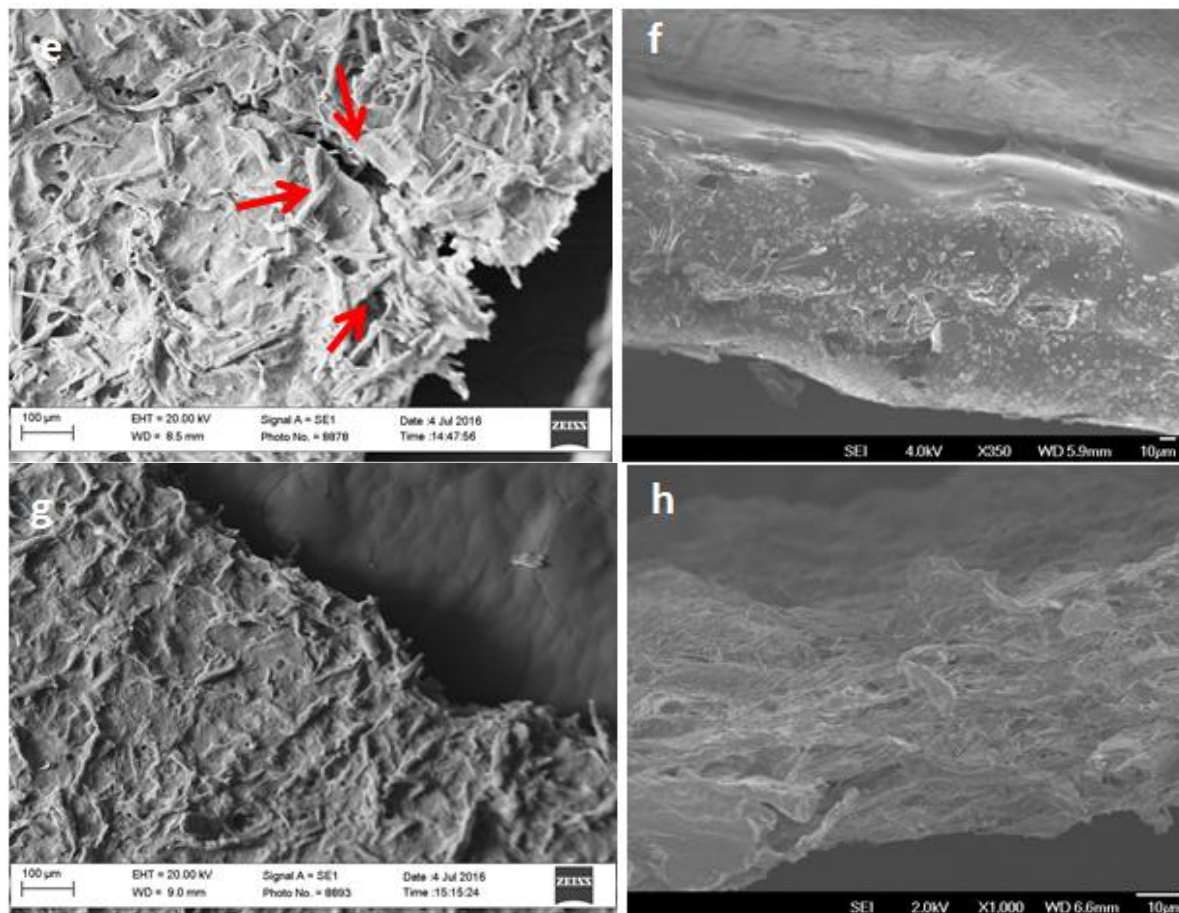
Figura 7 - Micrografia típica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das superfícies dos filmes nanoestruturados de pseudocaule de bananeira.



Legenda: a) e b) Vista superficial e vista da superfície de fratura de filmes de pseudocaule de bananeira (20 passagens pelo *grinder*); c) e d) vista superficial e vista da superfície de fratura de filmes de pseudocaule da bananeira (40 passagens pelo *grinder*). A seta em vermelho mostra a presença de poros e fibras que não sofreram o processo de desfibrilação mecânica.

Fonte: Da autora (2017).

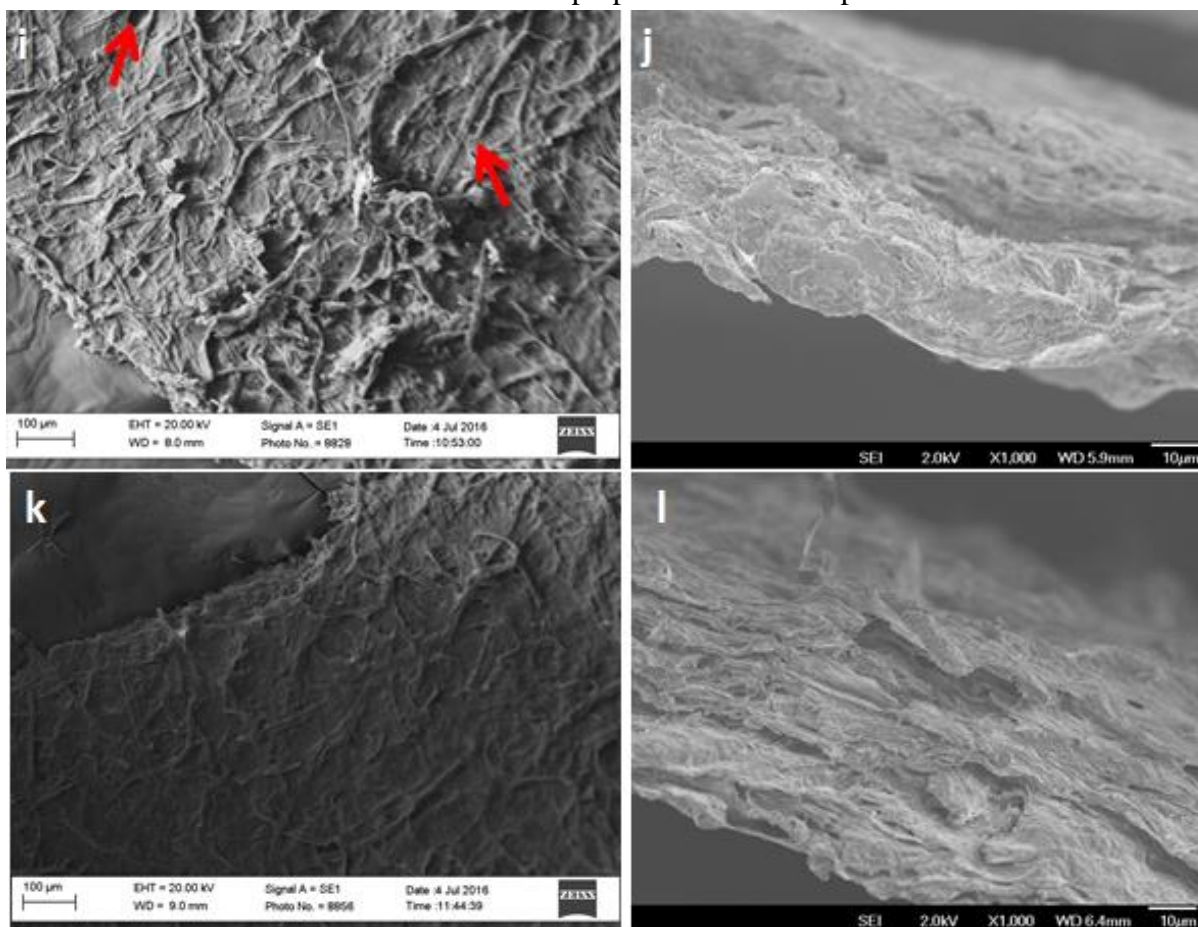
Figura 8 - Micrografia típica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das superfícies dos filmes nanoestruturados da casca de café.



Legenda: e) e f) Vista superficial e vista da superfície de fratura de filmes de casca de café (20 passagens pelo *grinder*; g) e h) vista superficial e vista da superfície de fratura de filmes de casca de café (40 passagens pelo *grinder*). A seta em vermelho mostra a presença de poros e fibras que não sofreram o processo de desfibrilação mecânica.

Fonte: Da autora (2017).

Figura 9 - Micrografia típica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das superfícies dos filmes nanoestruturados da polpa Kraft de eucalipto.



Legenda: i) e j) Vista superficial e vista da superfície de fratura de filmes de polpa Kraft de eucalipto (20 passagens pelo *grinder*); k) e l) vista superficial e vista da superfície de fratura de filmes de polpa Kraft de eucalipto (40 passagens pelo *grinder*). A seta em vermelho mostra a presença de poros e fibras que não sofreram o processo de desfibrilação mecânica.

Fonte: Da autora (2017).

### 3.5 Avaliação das propriedades físicas

#### 3.5.1 Espessura, gramatura e densidade aparente

Os valores médios juntamente com os seus respectivos desvios padrões da espessura, gramatura e densidade dos filmes nanoestruturados frente a diferentes passagens pelo moinho desfibrilador são expressos na Tabela 1.



Tabela 1 - Valores médios das propriedades físicas: espessura, gramatura, densidade aparente dos filmes.

Espécie	Passagens	Espessura ( $\mu\text{m}$ )	Gramatura ( $\text{g}/\text{m}^2$ )	Densidade ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
Pseudocaule	20	62,2 <sup>(4,4)</sup>	51,1 <sup>(7,1)</sup>	0,82 <sup>(0,06)</sup>
	40	48,8 <sup>(12,4)</sup>	41,9 <sup>(11,7)</sup>	0,86 <sup>(0,03)</sup>
Casca de café	20	114 <sup>(18,4)</sup>	46,5 <sup>(6,6)</sup>	0,41 <sup>(0,02)</sup>
	40	93,5 <sup>(7,4)</sup>	54,5 <sup>(4,2)</sup>	0,58 <sup>(0,01)</sup>
Polpa Kraft	20	64,3 <sup>(6,7)</sup>	38,2 <sup>(9,8)</sup>	0,59 <sup>(0,08)</sup>
	40	58,5 <sup>(1,9)</sup>	47,9 <sup>(1,9)</sup>	0,82 <sup>(0,01)</sup>

\*Desvio padrão entre parênteses.

Fonte: Da autora (2017).

Foi possível notar uma redução considerável na espessura dos filmes formados à medida que aumenta o número de passagens de 20 para 40 passagens (Tabela 1). Sendo explicada devido à diminuição das dimensões das fibras após o processo de desfibrilação mecânica, o que permite uma maior ligação e melhor rearranjo das fibras ou nanofibrilas, possibilitando a formação de uma estrutura mais uniforme e compacta, reduzindo assim a espessura dos filmes (VIANA, 2013).

Os valores de gramatura aumentaram com o aumento das passagens pelo moinho, com exceção dos filmes de pseudocaule de bananeira que apresentaram uma tendência inversa. Potulski et al. (2016) encontraram valores de gramatura variando de 57 a 63  $\text{g}/\text{m}^2$  para filmes celulósicos de polpa Kraft de *Pinus* sp. obtidos em diferentes concentrações de nanofibras, ficando os valores de gramatura encontrados neste trabalho abaixo dos resultados encontrados por esses autores.

Observa-se que a densidade apresentou relação direta com o número de passagens pelo moinho. Segundo Viana (2013), a estrutura mais compacta e de menor porosidade proporcionada pela maior superfície de contato das nanofibrilas e a maior interação entre elas, ocasiona maiores valores de densidade aparente, explicando dessa forma os maiores valores de densidade aparentes encontrados para os filmes nanoestruturados com 40 passagens. Segundo Potulski et al. (2016), durante o processo de obtenção das nanofibrilas de celulose, ocorre uma redução das dimensões das fibras conforme observado nas Figuras 3, 4 e 5 deste estudo, possibilitando um número maior de ligações e melhor arranjo das mesmas, provocando a formação de uma estrutura mais uniforme e compacta (Figura 7c e 7d; Figura 8g e 8f; Figura 9k e 9l), reduzindo desta forma a espessura. Como consequência das reduções na espessura ocorreu o aumento das densidades dos filmes nanofibrilados, sendo esse

aumento importante, pois se relaciona positivamente com as propriedades mecânicas dos filmes.

### 3.5.2 Umidade e absorção de água

A umidade representa a quantidade de água contida nos filmes lignocelulósicos sendo obtida pelo método gravimétrico. A Tabela 2 apresenta os valores médios das propriedades físicas de umidade e absorção de água dos filmes de nanofibrilas de celulose frente aos diferentes processos de desfibrilação mecânica.

Foi observado que a umidade dos filmes diminui com o aumento do processo de desfibrilação e que os filmes de pseudocaule de bananeira em 20 passagens pelo moinho foram os que apresentaram os maiores valores de umidade (Tabela 2). Comparando com filmes e compósitos provenientes de outras matérias-primas, os filmes encontrados neste estudo apresentaram baixa umidade, o que pode ser vantajoso para determinadas aplicações. Para compósitos a base de amido e glicerol reforçados com nanofibras de coco verde foram determinados valores de umidade de 81 a 83% (MACHADO et al., 2014), enquanto que para filmes a base de amido incorporados com nanocelulose e erva-mate identificaram valores de umidade variando de 15,50% a 18,78% (MACHADO et al., 2012).

Tabela 2 - Valores médios de umidade e absorção de água dos filmes nos diferentes processos de desfibrilação mecânica.

Espécie	Passagens	Umidade	Absorção 24 h (%)
Pseudocaule bananeira	20	9,8 <sup>(1,2)</sup>	224 <sup>(7,1)</sup>
	40	8,1 <sup>(0,2)</sup>	203 <sup>(2,0)</sup>
Casca de café	20	8,2 <sup>(0,9)</sup>	261 <sup>(31,0)</sup>
	40	6,6 <sup>(0,8)</sup>	204 <sup>(16,8)</sup>
Polpa Kraft	20	6,4 <sup>(0,5)</sup>	192 <sup>(24,5)</sup>
	40	6,0 <sup>(0,9)</sup>	138 <sup>(8,4)</sup>

\*Desvio padrão entre parênteses.

Fonte: Da autora (2017).

Observa-se também que com aumento das passagens pelo *grinder* que a absorção de água após 24 h de imersão dos filmes celulósicos diminuiu, essa diminuição na absorção de água pode ser explicada pela estrutura e densidade dos filmes. Segundo Dufresne (2012), uma estrutura bastante compactada com maior densidade e com menor porosidade, ocasiona a diminuição da penetração de água. Existem também outros fatores como rugosidade



superficial, o teor de umidade e a hidrofobicidade de filmes que também exercem influência na resistência dos mesmos à penetração de líquidos (SJÖSTRÖM; ALEN, 1999).

As maiores propriedades físicas de absorção de água após 24 h e permeabilidade ao vapor de água foram apresentadas pelos filmes de casca de café, podendo este fato ser atribuído a menor densidade (0,41 e 0,58 g/cm<sup>3</sup>) apresentada por esses filmes.

### 3.5.3 Solubilidade e permeabilidade ao vapor de água (PVA)

A Tabela 3 mostra a variação da solubilidade, juntamente com os valores médios da permeabilidade ao vapor de água dos filmes produzidos, de acordo com o número de passagens pelo moinho desfibrilador.

A solubilidade em água dos nanofilmes variou de 2,3 a 7,6%, mostrando a elevada resistência dos filmes produzidos a partir de diferentes materiais quando comparados aos valores encontrados por Guimarães Júnior et al. (2015a) que incorporaram diferentes concentrações de nanofibras de bambu em nanocompósitos de amido de mandioca e PVA (álcool polivinílico), no qual os autores encontraram valores de solubilidade variando 17 a 30%.

Foi observado também que as maiores solubilidades foram encontradas para os filmes produzidos com celulose nanofibrilada de pseudocaule de bananeira e as menores solubilidades foram encontradas para a polpa Kraft de eucalipto.

Tabela 3 - Valores médios das propriedades físicas de solubilidade após 24 h de imersão em água e permeabilidade ao vapor de água dos filmes nanoestruturados nos diferentes processos de desfibrilação mecânica.

Espécie	Passagens	Solubilidade (%)	PVA (g.mm.KPA <sup>1</sup> .dia <sup>-1</sup> .m <sup>2</sup> )
Pseudocaule	20	7,6 <sup>(1,4)</sup>	3,1 <sup>(0,4)</sup>
	40	7,2 <sup>(1,4)</sup>	2,8 <sup>(0,3)</sup>
Casca de Café	20	7,1 <sup>(1,2)</sup>	5,7 <sup>(0,7)</sup>
	40	6,1 <sup>(0,9)</sup>	4,3 <sup>(0,3)</sup>
Polpa Kraft	20	2,8 <sup>(0,9)</sup>	3,1 <sup>(0,2)</sup>
	40	2,3 <sup>(1,0)</sup>	2,6 <sup>(0,4)</sup>

Legenda: Solubilidade (%): Solubilidade após 24 h de imersão em água; PVA: Permeabilidade ao vapor de água.

\*Desvio padrão entre parênteses.

Fonte: Da autora (2017).

Nota-se que com o aumento da desfibrilação de 20 para 40 passagens ocorreu uma diminuição da solubilidade dos filmes, provavelmente devido ao maior entrelaçamento das nanofibrilas de celulose à medida que se aumenta o número de passagens pelo *grinder*. Segundo Nakagaito e Yano (2004), uma maior fibrilação externa das fibras ocasiona o aumento do seu potencial de ligação química, devido à modificação de sua morfologia e tamanho, formando uma rede mais densa e proporcionando uma maior rigidez ao filme (LAVOINE et al., 2012), justificando desta forma a diminuição da solubilidade dos filmes com o aumento do grau de desfibrilação, visto que a solubilidade em água é determinada pela estrutura química do material avaliado (RHIM et al., 1997).

A solubilidade dos filmes em água é uma propriedade importante, pois essa pode definir sua aplicação. Em alguns casos é exigido total solubilidade do filme em água, como produtos semiprontos destinados ao preparo sobre cozimento (FAKHOURI et al., 2007) ou podem exigir insolubilidade em água para aumentar a integridade do produto e a resistência visando diminuir as taxas respiratórias (GONTARD et al., 1994).

Nota-se que os valores médios de permeabilidade de vapor de água diminuem com o aumento do número de passagem para todas as espécies estudadas (tabela 3), corroborando com o observado por Guimarães (2016). Esse fato provavelmente pode ser explicado pelo aumento da nanofibrila de celulose nos filmes. A estrutura mais compacta e de maior densidade com menor porosidade, ocasionada pela presença da nanofibrilas de celulose nos filmes, proporcionou maior dificuldade para a passagem de vapor de água. Nota-se que a casca de café apresentou permeabilidade de vapor de água superior ao das outras espécies estudadas em ambos os tratamentos (20 e 40 passagens). Tal fato pode ser explicado devido a menor densidade dos filmes (0,41 e 0,58 g/cm<sup>3</sup>), o que proporcionou a entrada de maior quantidade de vapor para dentro da célula de permeabilidade. A redução da permeabilidade devido ao aumento do processo de desfibrilação está fortemente associada à diminuição no coeficiente de difusão imposto pela presença da celulose nanofibrilada (KAUSHIK et al., 2010), conduzindo a melhorias na barreira de vapor dos filmes nanoestruturados.

A diminuição da permeabilidade ao vapor de água com o aumento do processo de desfibrilação mecânica também pode estar relacionada ao teor de umidade contido nos filmes. Segundo Moreira (2007), a presença de umidade em filmes hidrofílicos pode mudar sua permeabilidade a gases e vapores. Com o aumento da umidade observa-se um aumento da permeabilidade ao vapor de água, isso ocorre devido ao fato da água absorvida pelo polímero

agir como plastificante diminuindo a energia de ativação para difusão, favorecendo a penetração de moléculas de água, e aumentando a permeabilidade ao vapor de água.

### 3.6 Propriedades mecânicas

Os resultados obtidos para as propriedades mecânicas de resistência à tração (RT) e módulo de elasticidade (ME) para as diferentes espécies nos diferentes tratamentos de desfibrilação mecânica estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Propriedades mecânicas de tração e módulo de elasticidade dos filmes nanoestruturados frente aos diferentes processos de desfibrilação mecânica.

Espécie	Tratamento	Espessura ( $\mu\text{m}$ )	RT (MPa)	ME (MPa)
Pseudocaule	20	63,1 <sup>(0,1)</sup>	46,3 <sup>(0,5)</sup>	11,9 <sup>(0,9)</sup>
	40	60,0 <sup>(0,1)</sup>	51,4 <sup>(0,6)</sup>	24,2 <sup>(1,0)</sup>
Casca de café	20	52,1 <sup>(0,1)</sup>	0,70 <sup>(0,1)</sup>	0,80 <sup>(0,1)</sup>
	40	50,0 <sup>(0,1)</sup>	3,30 <sup>(0,2)</sup>	4,00 <sup>(0,1)</sup>
Polpa Kraft	20	65,1 <sup>(0,1)</sup>	23,7 <sup>(1,0)</sup>	18,0 <sup>(0,4)</sup>
	40	62,0 <sup>(0,1)</sup>	46,1 <sup>(1,5)</sup>	24,9 <sup>(0,9)</sup>

\*Desvio padrão entre parênteses.

Fonte: Da autora (2017).

Com o aumento das passagens pelo *grinder*, observou um aumento das propriedades mecânicas de tração e de módulo de elasticidade independentemente da espécie, o que torna esses filmes menos flexíveis. Esse comportamento pode ser explicado devido à densa rede de ligações de hidrogênio gerada pela maior área superficial obtida após o processo de desfibrilação mecânica (SPENCE et al., 2010). Desta forma, a redução do diâmetro ocasionada pelo aumento do número de passagens pelo *grinder*, ocasiona a maior área superficial e maiores possibilidades de ligações de hidrogênio, tornando os filmes mais rígidos.

Segundo Potulski et al. (2016), a redução do diâmetro ocasionada pelo processo de desfibrilação mecânica provoca a redução da dimensão das fibras, levando a maior número de ligações, reduzindo a espessura dos filmes devido à formação de uma estrutura mais compacta, de maior densidade e conseqüentemente melhores propriedades mecânica são obtidas. A baixa resistência à tração obtida para os filmes de casca de café quando comparados às demais espécies analisadas neste estudo, pode ser explicada em função da presença de fibras que não sofreram o processo de desfibrilação mecânica, onde sua presença

favorece o aparecimento de falhas e defeitos internos como poros e microtrincas, os quais atuam como concentradores de tensão, reduzindo desta forma a resistência mecânica dos filmes. A baixa densidade apresentada pelos filmes (0,41 e 0,58g/cm<sup>3</sup>) de casca de café é explicada devido à presença de poros que conseqüentemente afeta sua resistência mecânica. Segundo Foelkel (2009), uma folha com grande quantidade de poros, apresenta poucas ligações entre as fibras, originando um papel com baixa resistência mecânica.

Com o aumento do número de passagens, o comportamento de resistência à tração dos filmes variou entre as espécies, em que os filmes obtidos a partir do pseudocaule de bananeira obtiveram maiores propriedades mecânicas (resistência à tração), o que pode estar relacionado à quantidade de fibras desfibriladas. Segundo Nakagaito Yano et al. (2004), o aumento das propriedades mecânicas com o aumento do processo de desfibrilação mecânica não está relacionado à fibrilação da superfície, mas sim com a desintegração da maior parte das fibras. As fibras de pseudocaule de bananeira apresentam maiores proporções de fibras desfibriladas que as demais espécies estudadas (figura 3), essa maior proporção de fibras desfibriladas em comparação a casca de café e as fibras de polpa Kraft pode ser justificada pelo seu comprimento de 3,4 mm (SATYANARAYANA; GUIMARÃES; WYPYCH, 2007), sendo consideradas fibras longas, e a casca de café 0,3 mm (BEKALO; REINHARDT, 2010) e a polpa Kraft 0,63 a 0,89 mm (PEDRAZZI et al., 2013), consideradas fibras curtas. De acordo Kuan, Bernazzi e Bergman (1988), as fibras vegetais são classificadas como fibras longas quando possuem comprimento médio entre 2 e 5 mm e como fibras curtas quando o comprimento está entre 0,5 e 1,5 mm. Segundo Stele e Sanadi (2009), a desfibrilação ocorre de forma mais rápida para espécies de fibras longas, sendo necessários maiores números de passagens pelo moinho para atingir as maiores propriedades observadas pelas fibras curtas, entretanto para as fibras longas, são necessárias poucas passagens pelo moinho para alcançar os valores considerados ótimos, sendo mais interessante seu uso do que fibras curtas, devido a menor energia requerida no processo, tornando-se assim mais econômicas quando comparadas às fibras curtas.

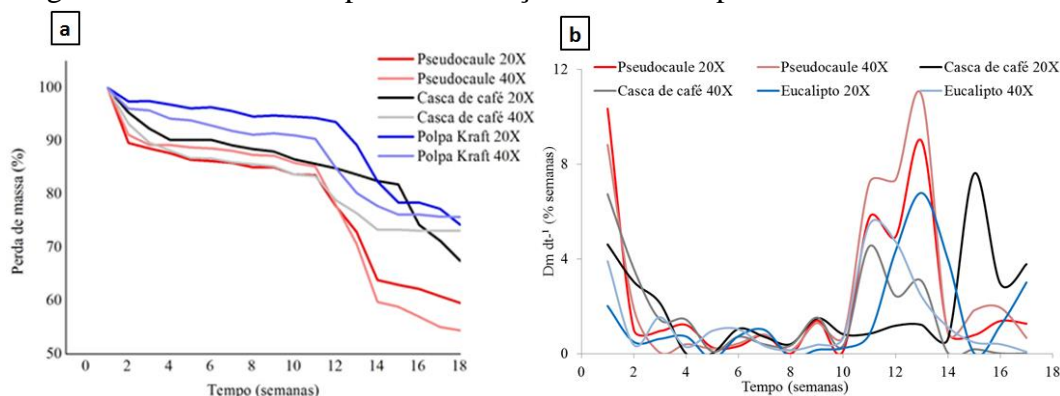
O módulo de elasticidade (ME) fornece informações a respeito da rigidez do material, sendo que quanto maior o módulo, mais resistente à deformação é o material (CALLISTER, 1997), sendo dependente principalmente da sua cristalinidade (IWAMOTO; NAKAGAITO; YANO, 2007). Os filmes de polpa Kraft de eucalipto apresentaram maiores valores em relação a essa propriedade mecânica, porém nos filmes de pseudocaule obtidos a partir de 40 passagens ficaram próximos aos valores encontrados para a polpa Kraft, apresentando desta

forma maior rigidez e menor flexibilidade quando comparados aos filmes de casca de café. A elevada cristalinidade encontrada para os filmes de polpa Kraft de eucalipto (62%) em comparação aos filmes de casca de café (47%) pode ser uma justificativa da maior resistência encontrada nesses filmes.

### 3.7 Biodegradabilidade

A determinação da perda de massa é um método comumente aplicado para determinação das mudanças causadas pelo ataque microbiano nos polímeros (FLEMMING et al., 1998). As perdas de massa dos filmes nas diferentes passagens pelo moinho estão apresentadas na Figura 10.

Figura 10 - Efeito do tempo de inoculação em solo na perda de massa dos filmes.



Legenda: a) Efeito do tempo de inoculação dos filmes em solo; b) Derivada da curva de tempo de inoculação em solo sobre a perda de massa dos filmes.

Fonte: Da autora (2017).

A perda de massa foi crescente, independentemente do tratamento e espécie utilizada após 18 semanas de incubação em solo, sendo explicado devido à degradação por microrganismos. Segundo Chandra e Rustgi (1998), em ambientes de solo aeróbio geralmente existe um consórcio de vários tipos de bactérias degradantes e fungos que operam cooperativamente, onde os microrganismos primários degradam a celulose em glicose e celodextrinas, uma porção dos quais eles utilizam, e microrganismos secundários, que fornecem enzimas que degradam as celodextrinas em glicose, que elas consomem. Ao consumir glicose, os últimos auxiliam no crescimento do microrganismo primário porque impedem a formação das celodextrinas, que podem inibir as glucanases se estiverem presentes no ambiente em concentrações elevadas. Durante o processo de biodegradação no solo, geralmente, a fração amorfa do material é exposta ao ataque dos microrganismos, sendo que a

degradação microbiana resulta em um aumento do grau de cristalinidade destas amostras, esse processo tem como produtos finais da biodegradação aeróbica, em última instância, CO<sub>2</sub> e água.

A perda de massa total após 18 semanas dos filmes de pseudocaule em 20 e 40 passagens pelo moinho foi de ~40% e ~46%, e casca de café ~33% e ~27% e polpa Kraft de eucalipto de ~26% e ~24%. Sendo os filmes de pseudocaule os que apresentaram maior variação de perda de massa e a polpa Kraft de eucalipto os que apresentaram menor variação de perda de massa, essa diferença pode estar relacionada à capacidade de absorção de água (tabela 2) apresentadas pelos filmes, que foi maior no tratamento utilizando pseudocaule (9,8 e 8,1%) e menor para os filmes de polpa Kraft de eucalipto (6,4 e 6,0%) quando comparados aos demais tratamentos. Outros fatores também interferem no processo de biodegradabilidade como a cristalinidade, microrganismos e pH (DOI et al., 1992).

Segundo El-Hadi et al. (2002), a biodegradação é promovida por enzimas e pode ocorrer sob condições aeróbicas ou anaeróbicas, levando à desintegração completa ou parcial. Em que a taxa de degradação enzimática diminui com o aumento da cristalinidade (KANESAWA et al., 1994) e tamanho do cristal (DOI et al., 1992; TOMASI; JENDROSSEK, 1996). Também foi observado que à medida que se aumentou as passagens pelo *grinder*, o índice de cristalinidade dos filmes de pseudocaule de bananeira caiu de 58 para 55% (Artigo 1) podendo ser a justificativa do aumento da perda de massa com o aumento do processo de desfibrilação mecânica durante o processo de biodegradação. Para a casca de café e polpa Kraft de eucalipto à medida que se aumenta o processo de desfibrilação mecânica, aumenta-se o índice de cristalinidade e tamanho dos cristalitos, ocasionando a maior resistência à biodegradação desses filmes.

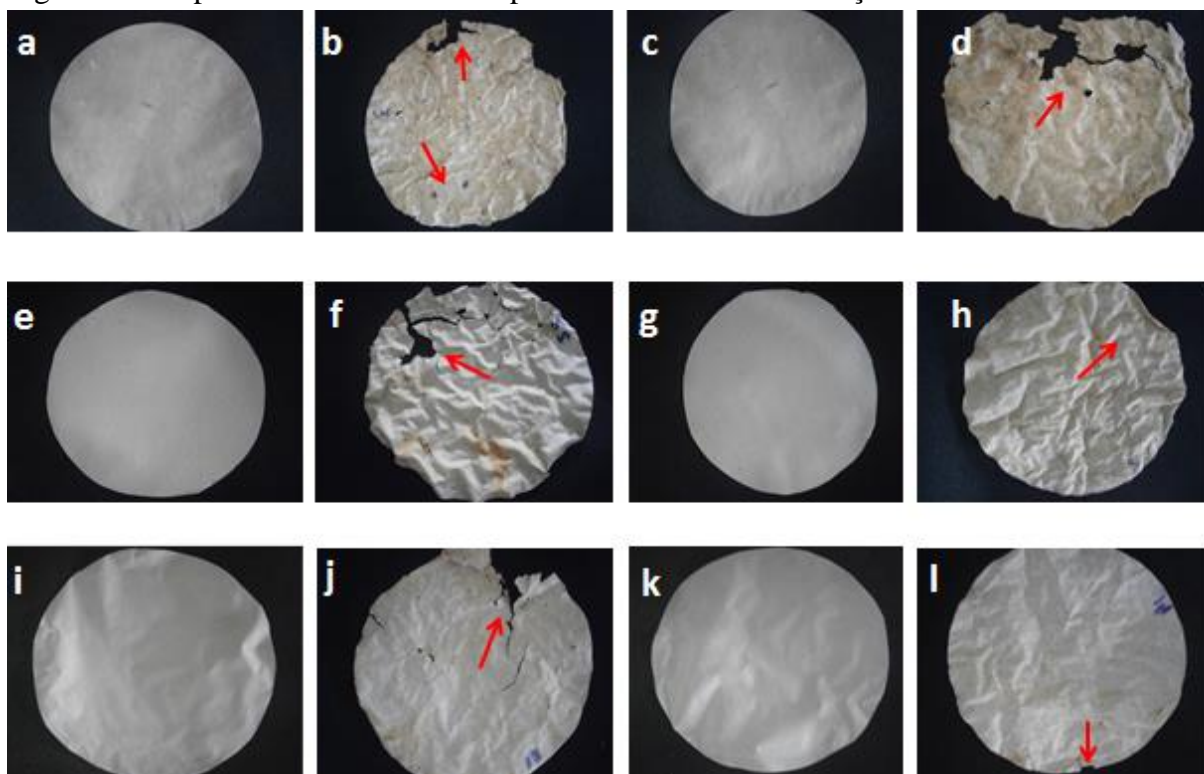
Nas primeiras quatro semanas de avaliação foram observadas quedas acentuadas da massa dos filmes em um curto intervalo de tempo, com posterior constância de menor perda de massa em um tempo maior de biodegradação, e entre, aproximadamente, a 11<sup>a</sup> e 16<sup>a</sup> semana houve um maior decréscimo de massa para todos os tratamentos, essa tendência foi observada por Bardi e Rosa (2007). Observou-se também que nenhum dos tratamentos avaliados atingiu a meia vida durante o período de 18 semanas estudadas.

A deterioração ou erosão da superfície de um polímero é um processo interfacial, que depende fortemente dos parâmetros ambientais (FLEMMING et al., 1998). Como consequências da ação microbiológica surgem mudanças nas propriedades da superfície polimérica, ocorrendo à biodegradação nas regiões amorfas assim como finais de cadeia da

fase cristalina, tornando os filmes mais quebradiços e frágeis. As Figuras 11 e 12 apresentam os aspectos visuais a olho nu promovido pelo processo de biodegradação, juntamente com as micrografias ópticas dos filmes nanoestruturados durante um período de 18 semanas. Podendo ser observado sinais de degradação tais como: formação de fissuras (trincas), alteração de cor, rugosidade e presença de manchas sobre a superfície. Essas alterações demonstram a presença de um processo de biodegradação, e os parâmetros de alterações visuais já podem ser usados como um primeiro sinal de qualquer ataque microbiano.

Na Figura 11, foi realizada uma comparação entre as imagens dos filmes nanoestruturados antes e após o processo de biodegradação. Nas quais, são notadas a ocorrência de aberturas (trincas), que caracterizam o processo de biodegradação. Além do que, observa-se mudança na coloração dos filmes e a presença de manchas, indicando a atuação de microrganismos.

Figura 11 - Aspecto visual dos filmes após 18 semanas de inoculação em solo.

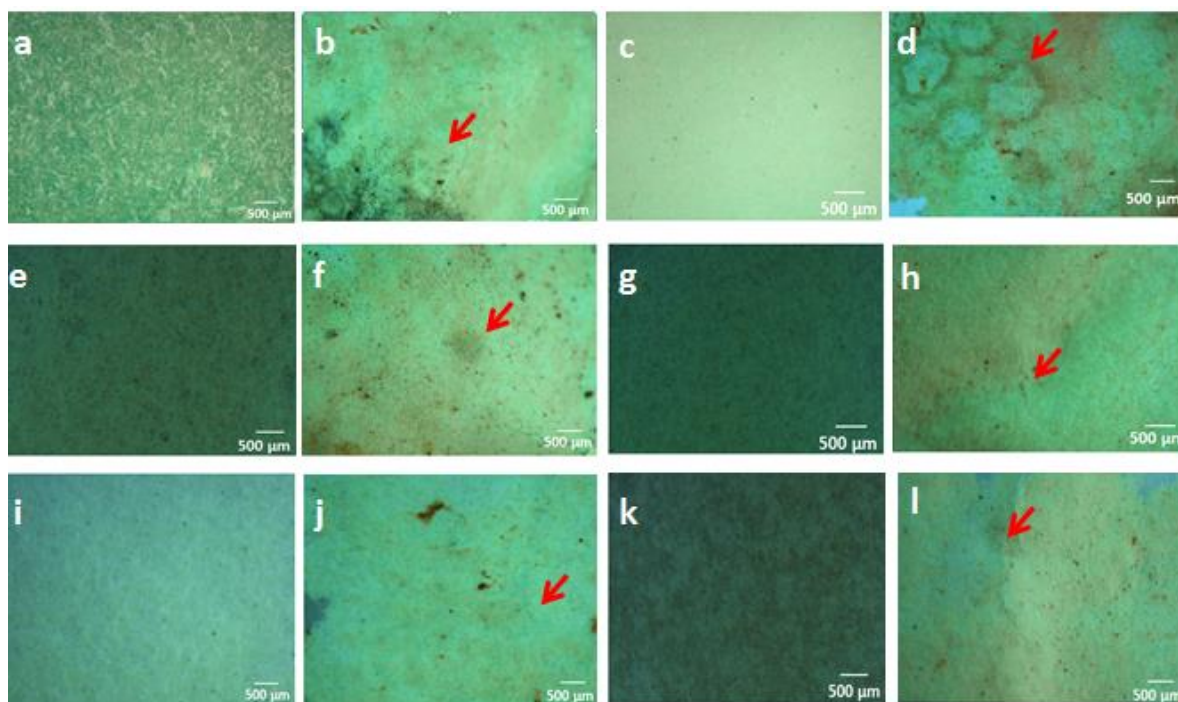


Legenda: a) e b) Filmes nanoestruturados de pseudocaule em 20 passagens pelo *grinder* antes e após o processo de biodegradação; c) e d) filmes nanoestruturados de pseudocaule em 40 passagens pelo *grinder* antes e após o processo de biodegradação; e) e f) filmes nanoestruturados de casca de café em 20 passagens pelo *grinder* antes e após o processo de biodegradação; g) e h) filmes nanoestruturados de casca de café em 40 passagens pelo *grinder* antes e após o processo de biodegradação; i) e j) filmes nanoestruturados de polpa Kraft de eucalipto em 20 passagens pelo *grinder* antes e após o processo de biodegradação; k) e l) filmes nanoestruturados de polpa Kraft de eucalipto em 40 passagens pelo *grinder* antes e após o processo de biodegradação.

Fonte: Da autora (2017).

É possível observar mudanças na morfologia dos filmes após 18 semanas em contato com o solo, notando-se a presença de falhas (abertura) nos filmes, sugerindo-se que os microrganismos estavam atuando no processo de degradação, sendo os filmes de casca de café e polpa Kraft de eucalipto em 40 passagens pelo moinho, os que apresentaram menor variação na sua morfologia quando comparados aos filmes de pseudocaule de bananeira. Essa maior resistência à variação de perda de massa pode estar ligada ao menor teor de umidade (6,6% e 6,0%) contido nos filmes à medida que se aumenta o processo de desfibrilação mecânica, juntamente com o aumento do seu índice de cristalinidade em comparação com os filmes produzidos com 20 passagens pelo *grinder*, o que promove maior resistência durante o processo de biodegradação.

Figura 12 - Imagens de microscopia ótica com um aumento de 200x de filmes nanoestruturados após 18 semanas de inoculação em solo.



Legenda: As setas vermelhas indicam a presença de poros e manchas a) e b) filmes nanoestruturados de pseudocaule em 20 passagens pelo *grinder* antes e após o processo de biodegradação; c) e d) filmes nanoestruturados de pseudocaule em 40 passagens pelo *grinder* antes e após o processo de biodegradação; e) e f) filmes nanoestruturados de casca de café em 20 passagens pelo *grinder* antes e após o processo de biodegradação; g) e h) filmes nanoestruturados de casca de café em 40 passagens pelo *grinder* antes e após o processo de biodegradação; i) e j) filmes nanoestruturados de polpa Kraft em 20 passagens pelo *grinder* antes e após o processo de biodegradação; k) e l) filmes nanoestruturados de polpa Kraft em 40 passagens pelo *grinder* antes e após o processo de biodegradação.

Fonte: Da autora (2017).



## 4 CONCLUSÃO

Os resultados encontrados indicam o potencial de reaproveitamento dos resíduos agrícolas (pseudocaule de bananeira e casca de café) na geração de filmes nanoestruturados, apresentando o pseudocaule de bananeira características próximas aos filmes de polpa Kraft de eucalipto (espécie previamente tratada por meio de processos industriais de polpação e branqueamento).

O aumento do número de passagens pelo moinho promoveu a redução do diâmetro das nanofibrilas, bem como o aumento da transparência dos filmes, devido a maior área específica e maior ligação entre as nanofibrilas, assim como menores espaços vazios que levam a maior densidade e maior transparência dos filmes. Com base na análise do FTIR, o aumento do número de passagens pelo *grinder* não promoveu o surgimento de novos grupos funcionais, mas alterou a intensidade dos grupos já existentes.

As propriedades físicas e mecânicas foram melhoradas com o incremento da desfibrilação mecânica, devido à formação de uma estrutura mais compacta e de maior densidade. À medida que se aumenta o número de passagens pelo *grinder* nos filmes de pseudocaule de bananeira tem-se um aumento da perda de massa durante o processo de biodegradação. Entretanto, os filmes obtidos da casca de café e polpa Kraft de eucalipto apresentaram maiores resistências à degradação, justificada pelos seus menores conteúdos de umidade e maior cristalinidade e tamanho dos cristalitos, ocasionando assim a maior resistência à biodegradação destes filmes. Nenhum dos tratamentos avaliados atingiu a meia vida durante o período das 18 semanas estudadas.

Os resultados encontrados neste estudo confirmam que o uso dos resíduos provenientes da agricultura (pseudocaule de bananeira e casca de café) apresentam-se como materiais promissores para o desenvolvimento de filmes nanoestruturados biodegradáveis, com caráter sustentável em todas as etapas de sua produção.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG) pelo apoio financeiro, à Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa Instrumentação) de São

Carlos/SP, à Rede Brasileira de Compósitos e Nanocompósitos Lignocelulósicos (RELIGAR) e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Biomateriais (UFLA).

## REFERÊNCIAS

- ABRAHAM, E. et al. Extraction of nanocellulose fibrils from lignocellulosic fibres: A novel approach. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 86, n. 4, p. 1468-1475, Oct. 2011.
- ABRAHAM, E. et al. Physicomechanical properties of nanocomposites based on cellulose nanofibre and natural rubber látex. **Cellulose**, Dordrecht, v. 20, n. 1, p. 417-427, Feb. 2013.
- ABRAHAM, E. et al. Physicomechanical properties of nanocomposites based on cellulose nanofibre and natural rubber latex. **Cellulose**, Dordrecht, v. 20, n. 1, p. 417-427, Nov. 2013.
- ALEMDAR, A.; SAIN, M. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues - Wheat straw and soy hulls. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 99, n. 6, p. 1664-167, Apr. 2008.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIAL. **D-882-12**: standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. West Conshohocken, 2013.
- ASTM. **Standard test methods for water vapor transmission of materials**. E 96-80 Annual Book of ASTM Standards, v. 15. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, USA (1989), p. 745-754.
- ASTM Designation **D 6400 – 99**, Standard Specification for Compostable Plastics, (1999).
- ASTM. Standard test methods of water vapor transmission of materials. **American Society for Testing and Materials**, Philadelphia, E 96-95, 1995.
- BARDI, M. A. G.; ROSA, D. S. Avaliação da biodegradação em solo simulado de poli ( $\epsilon$ -caprolactona), acetato de celulose e suas blendas. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, São Paulo v. 26, n. 1, 43-47, mar. 2007.
- BEKALO, S.A.; REINHARDT, H. W. Fibers of coffee husk and hulls for the production of particleboard. **Materials and Structures/Materiaux et Constructions**, Dordrecht, v. 43, n. 8, p. 1049-1060, Oct. 2010.
- BUFALINO, L. et al. How the chemical nature of Brazilian hardwoods affects nanofibrillation of cellulose fibers and film optical quality, **Cellulose**, Dordrecht, v. 22, n. 6, p. 3657-3672, Dec. 2015.
- CALLISTER W. D. **Materials Science and Engineering: an introduction**. USA: John Wiley & Sons, Inc., 1997.
- CARRASCO, G. C. Cellulose fibres, nanofibrils and microfibrils: The morphological sequence of MFC components from a plant physiology and fibre technology point of view. **Nanoscale Research Letter**, New York, v. 6, n. 1, p. 417, Jun. 2011.
- CHANDRA, E.; RENU, R. Biodegradable polymers. **Progress in Polymer Science**, Oxford v. 23, n. 7, p. 1273-1335, May 1998.

CHEN, W et al. Individual cotton cellulose nanofibers: Pretreatment and fibrillation technique. **Cellulose**, Dordrecht, v. 21, n. 3, p. 1517-1528, Jun. 2014.

DIAS, D. R. et al. Management and utilization of wastes from coffee processing. In: SCHWAN, R. F.; FLEET, G. H. (Org.). **Cocoa and coffee fermentations**. Boca Raton: CRC Taylor & Francis, 2014. Cap. 15, p. 376-382.

DOI, Y. et al. Biodegradation of microbial polyesters in the marine environment. **Polymer Degradation and Stability**, Oxford, v. 36, n. 2, p. 173-177, Feb. 1992.

DUFRESNE, A. Nanocellulose: From Nature to High Performance Tailored Materials. Berlin: Walter De Gruyter Incorporated, 2012. 460p.

ELANTHIKKAL, S. et al. Cellulose microfibrils produced from banana plant wastes: Isolation and characterization. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 80, n. 3, p. 852-859, May 2010.

EL-HADI, A. et al. Correlation between degree of crystallinity, morphology, glass temperature, mechanical properties and biodegradation of poly (3-hydroxyalkanoate) PHAs and their blends, **Polymer Testing**, Oxford, v. 21, n. 6, p. 665-674, Nov. 2002.

FAO. Disponível em: <<http://faostat.fao.org/>>. Acesso em: 28 ago. 2014.

FAKHOURI, F. M. et al. Films and edible coatings based on native starches and gelatin in the conservation and sensory acceptance of Crimson grapes. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 27, n. 2, p. 369-375, Apr/June 2007.

FLEMMING, H. C. Relevance of biofilms for the biodeterioration of surfaces of polymeric materials. **Polymer Degradation and Stability**, Oxford, v. 59, n.1-3, p. 309-315, Jan. 1998.

FONSECA, C, S. et al. Micro/nanofibrilas celulósicas de Eucalyptus em fibrocimentos extrudados. **Cerne**, Lavras, v. 22, n. 1, p. 59-68, Feb. 2016.

FRONE, A. N.; PANAITESCU, D. M.; DONESCU, D. Some aspects concerning the isolation of cellulose micro- and nano- fibers. **UPB Scientific Bulletin**, Bucuresti, v. 73, n. 2, p. 133- 152, 2011.

GARDNER, D. J. et al. Adhesion and surface issues in cellulose and nanocellulose. **Journal of Adhesion Science and Technology**, Abingdon, v. 22, n. 5-6, p. 545-567, Jan. 2008.

GONCALVES, A. P. B. et al. Physicochemical, Mechanical and Morphologic Characterization of Purple Banana Fibers. **Materials Research**, São Carlos v.18, n. 2, p. 205-209, Dec. 2015.

GONTARD, N. et al. Edible composite films of wheat gluten and lipids: Water vapor permeability and other physical properties. **International Journal Food Science Technology**, Hoboken, v. 29, n.1, p. 39-50, Feb. 1994.

GUIMARÃES JUNIOR, M. et al. Preparation of cellulose nanofibrils from bamboo pulp by mechanical defibrillation for their applications in biodegradable composites. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, Valencia, v. 15, n. 9, p. 6751-6768, Jan. 2015a.

GUIMARÃES JUNIOR, M. et al. Starch/PVA-based nanocomposites reinforced with bamboo nanofibrils. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 70, p. 72-83, Aug. 2015( b).

GUIMARÃES, I. C. et al. Cellulose microfibrillated suspension of carrots obtained by mechanical defibrillation and their application in edible starch films. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam v. 89, p. 285-294, Oct. 2016.

ICO, 2014. International Coffee Organization. Available at:<http://www.ico.org/>accessed 16 January 2016.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATISTICA (IBGE). **Levantamento Sistemático da Produção Agrícola - Pesquisa Mensal de Previsão e Acompanhamento das Safras Agrícolas no Ano Civil**. Rio de Janeiro, v. 30, n. 1, p. 1-81, 2017.

IWAMOTO, S.; ABE, K.; YANO, H. The effect of hemicelluloses on wood pulp nanofibrillation and nanofiber network characteristics. **Biomacromolecules**, Washington, v. 9, n. 3, p. 1022–1026, Feb. 2008.

IWAMOTO, S.; NAKAGAITO, A.N.; YANO, H. Nano-fibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites. **Applied Physics A**, New York v. 89, n. 2, p. 461–466, Nov. 2007.

KANESAWA, Y. et al. Enzymatic degradation of microbial poly (3-hydroxyalkanoates). **Polymer degradation and stability**, Oxford, v. 45, n. 2, p. 179-185, Mar. 1994.

KAUSHIK, A.; SINGH, M.; VERMA, G. Green nanocomposites based on thermoplastic starch and steam exploded cellulose nanofibrils from wheat straw. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 82, n. 2, p. 337–345, Sep. 2010.

KUAN, G. S. S.; BERNAZZI, R. C.; BERGMAN, S. Matérias- primas. In: D'ALMEIDA, M.L.O. (Coord.). **Celulose e papel: tecnologia de fabricação do papel**. 2.ed. São Paulo: SENAI/IPT, 1988. p. 561-581.

LAVOINE, N. et al. Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 90, n. 2, p.735 – 764, Oct. 2012.

LIEW, F.K. et al. Synthesis and characterization of cellulose from green bamboo by chemical treatment with mechanical process . **Journal of Chemistry**, Amsterdam, n. 212158, p. 6, Mar. 2015.

LOEHR, R. Pollution control for agriculture. Orlando: Academic Press. 1984. 464 p.

MACHADO, B. A. S. et al. Obtenção de nanocelulose da fibra de coco verde e incorporação em filmes biodegradáveis de amido plastificados com glicerol. **Química Nova**, São Paulo, v. 37, n. 8, p.1275-1282, Ag. 2014.

MACHADO, B.A.S. et al. Desenvolvimento e avaliação da eficácia de filmes biodegradáveis de amido de mandioca com nanocelulose como reforço e com extrato de erva-mate como aditivo antioxidante. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 42, n. 11, p. 2085-2091, Nov. 2012.

MOON, R.J et al. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Chemical Society Reviews**, Cambridge, v. 40, n. 7, p. 3941–3994, May. 2011.

MOREIRA, C. Q. A influência da umidade relativa na taxa de permeabilidade ao oxigênio de filmes hidrofílicos. **Boletim de tecnologia e desenvolvimento de embalagens**, São Paulo, v. 19 n. 3, p. 1-4, 2007.

NAKAGAITO A. N.; YANO H. The effect of morphological changes from pulp fiber towards nano-scale fibrillated cellulose on the mechanical properties of high-strength plant fiber based composites. **Appl Phys A Mat Sci Process**, New York, n. 4, n. 78, p. 547–552, Mar. 2004.

NYSTROM, G. et al. A Nanocellulose Polyrrole Composite Based on Microfibrillated Cellulose from Wood. **Journal of Physics Chemistry B**, Uppsala, v. 114, n. 12, p. 4178-4182, Mar. 2010.

OWOLABI, A.W. T. et al. Effect of alkaline peroxide pre-treatment on microfibrillated cellulose from oil palm fronds rachis amenable for pulp and paper and bio-composite production. **BioResources**, Raleigh, v. 11, n. 2, p. 3013-3026, May. 2016.

PARK, S.I.; ZHAO, Y. Incorporation of a High Concentration of Mineral or Vitamin into Chitosan-Based Films. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 52, n. 7, p. 1933-1939, Apr. 2004.

PEREIRA, A. L. S. **Extração de nanocelulose de fibras vegetais**. 2010. 54p. Monografia (Grduação em Engenharia Química)- Universidade federal do Ceará, Fortaleza, 2010.

PEDRAZZI, C. et al. Morphologic evaluation of eucalyptus kraft pulp fibers with different xylans contents. **Scientia Forestalis/Forest Sciences**, Piracicaba, v. 41, n. 100, p. 515-522, Dez. 2013.

POTULSKI, D, C et al. Characterization of fibrillated cellulose nanofilms obtained at different consistencies. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 44, n. 110, p. 361-372, Jun. 2016.

POTULSKI, D.C. et al. The influence of incorporation of microfibrillated cellulose on mechanical strength properties of paper. **Scientia Forestalis/Forest Sciences**, Piracicaba, v. 42, n. 103, p. 345-351, Sep. 2014.

REZAYATI, C. P. et al. Production of microfibrillated cellulose from unbleached kraft pulp of Kenaf and Scotch Pine and its effect on the properties of hardwood kraft: microfibrillated cellulose paper. **Cellulose**, Dordrecht, v. 20, n. 5, p. 2559–2567, Jul. 2013.

RHIM. et al. Formation and properties of corn zein coated  $\kappa$ -carrageenan films. **Korean Journal of Food Science and Technology**, Seoul, v. 29, n.6, p. 1184–1190, May 1997.

ROSA, M. F. et al. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 81, n. 1, p. 83- 92, May 2010.

SAMEI, N. et al. Na Investigation on the effect of hot mercerization on cotton fabrics made up of open-end yarns. **Journal of Applied Science**, Dubai, v. 8, n. 22, p. 4204-4209, May 2008.

SARANTOPOULOS, C. I. G. L. et al. Embalagens Plásticas Flexíveis: Principais Polímeros e Avaliação de Propriedades. Campinas: **CETEA/ITAL**, 2002. 267 p.

SATYANARAYANA, K. G.; GUIMARÃES, J. L.; WYPYCH, F. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part I: Source, production, morphology, properties and applications, Composites Part A: **Applied Science and Manufacturing**, Oxford, v. 38, n. 7, p. 1694-1709, Jul. 2007.

SHAH, A. A. et al. Biological degradation of plastics: A comprehensive review. **Biotechnology Advances**, Oxford, v. 26, n. 3, p. 246-265, May–June 2008.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. 6ª ED. LTC editora, Rio de Janeiro, p. 77-88, 2000.

SIRÓ, I.; PLACKETT, D. Microfibrillated cellulose and new composite materials: a review. **Cellulose**, Burcharest, v. 17, n. 3, p. 459-464, Feb. 2010.

SJÖSTRÖM, E.; ALEN, R. Analytical methods in wood chemistry, pulping, and papermaking. Springer series in wood science. Berlin: **Springer**, p. 316, 1999.

SOUZA, O. et al. Biodegradação de resíduos lignocelulósicos gerados na bananicultura e sua valorização para a produção de biogás. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 14, n. 4, p. 438-443, Apr. 2010.

SPENCE, K.L. et al. The effect of chemical composition on microfibrillar cellulose films from wood pulps: Mechanical processing and physical properties. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 101, n. 15, p. 5961–5968, Aug. 2010.

STELTE, W.; SANADI, A. R. Preparation and Characterization of Cellulose Nanofibers from Two Commercial Hardwood and Softwood Pulps. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 48, n. 24, p.11211–11219, Oct. 2009.

SYVERUD, K. et al. A comparative study of Eucalyptus and *Pinus radiata* pulp fibres as raw materials for production of cellulose nanofibrils. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 84 p. 1033–1038, Mar. 2011.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY - TAPPI. T 410-om02. **Grammage of paper and paperboard**. In: Tappi Test Methods. TAPPI Press, Norcross, GA, 2004

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY - TAPPI. T 412-om02. Moisture In Pulp, **Paper and Paperboard**. In: Tappi Test Methods. TAPPI Press, Norcross, GA, 2004.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY -TAPPI. T 220-om01. **Physical testing of pulp handsheets**. In: Tappi Test Methods. TAPPI Press, Norcross, GA, 2004.

THOMAS, M. G. et al. Nanocelluloses from jute fibers and their nanocomposites with natural rubber: Preparation and characterization. **International Journal of Biological Macromolecules**, Amsterdam, n. 81, p. 768-777, Nov. 2015.

TOMASI, B. H.; JENDROSSEK, D. Enzymatic Degradation of Bacterial Poly(3-hydroxybutyrate) by a Depolymerase from *Pseudomonas lemoignei*. **Macromolecules**, Washington, v. 29, n.2, p. 507–513, Jan. 1996.

TONOLI, G.H.D. et al. Cellulose micro/nanofibres from Eucalyptus kraft pulp: Preparation and properties. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 89, n. 1, p. 80-88, Jun. 2012.

TONOLI, G.H.D. et al. Properties of cellulose micro/nanofibers obtained from eucalyptus pulp fiber treated with anaerobic digestate and high shear mixing. **Cellulose**, Dordrech, v. 23, n. 2, p. 1239-1256, Apr. 2016.

VARDHINI, K.J.V. et al. Optimisation of alkali treatment of banana fibres on lignin removal . **Indian Journal of Fibre and Textile Research**, New Delhi v. 41, n. 2, p. 156-160, Jun. 2016.

VIANA, L.C. **Desenvolvimento de filmes celulósicos nanoestruturados a partir de fibras a partir de fibras de *Pinus sp.*** 2013. 124p. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal)- Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

IWAMOTO, S.; ABE, K.; YANO, H. The effect of hemicelluloses on wood pulp nanofibrillation and nanofiber network characteristics. **Biomacromolecules**, Washington, v. 9, n. 3, p. 1022–1026, Feb. 2008.

WANG, W. et al. Production of cellulose nanofibrils from bleached eucalyptus fibers by hyperthermostable endoglucanase treatment and subsequent microfluidization. **Cellulose**, Dordrecht, n. 22, v. 1, p. 351-361, Feb. 2015.

YAGYU, H. et al. Chemical Modification of Cellulose Nanofibers for the Production of Highly Thermal Resistant and Optically Transparent Nanopaper for Paper Devices. **ACS Applied Materials and Interfaces**, Washington, v. 7, n. 39, p. 22012-22017, Sep. 2015.



ZHANG, Z. J. et al. Effect of Pulp Concentration during Cellulase Pretreatment on Microfibrillated Cellulose and Its Film Properties. **BioResources**, Raleigh, v.11, n3, p.6540-6551, Jun. 2016.

ZHOU, S. et al.. Ustainable, Reusable, and Superhydrophobic Aerogels from Microfibrillated Cellulose for Highly Effective Oil/Water Separation. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, Washington, v. 4, n. 12, Oct. 2016.

ZHU, J. Y.; SABO, R.; LUO, X. Integrated production of nano-fibrillated cellulose and cellulosic biofuel (ethanol) by enzymatic fractionation of wood fibers. **Green Chemistry**, Cambridge, v. 13, n. 5, p. 1339-1344, Apr. 2011.

ZIMMERMANN, M. V. G et al. Influência do tratamento químico da fibra de bananeira em compósitos de poli(etileno-co-acetato de vinila) com e sem agente de expansão. **Polímeros**, São Carlos, v. 24, n. 1, p. 58-64, 2014.

ZIMMERMANN, T.; BORDEANU, N.; STRUB, E. Properties of nanofibrillated cellulose from different raw materials and its reinforcement potential. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 79, n. 4, Mar. 2010.

ZUBER, M. et al. Modification of cellulosic fibers by UV-irradiation. Part II: After treatments effects. **International Journal of Biological Macromolecules**, Amsterdam, v. 51, n. 5, p. 743-748, Dec. 2012.