

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

RONI MARCOS DOS SANTOS

EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE A PARTIR
DE FOLHAS DE ABACAXI

UBERLÂNDIA

2013

RONI MARCOS DOS SANTOS

EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE A PARTIR
DE FOLHAS DE ABACAXI

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, atendendo ao requisito para a obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA.

Área de Concentração: Físico-Química de Macromoléculas e Colóides.

Orientador: Prof. Dr. Daniel Pasquini.

UBERLÂNDIA

2013



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Ata da defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia
DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO, NÚMERO 164/COPGQ.

DATA: 28/02/2013

DISCENTE: Roni Marcos dos Santos

MATRÍCULA: 11112QMI014

TÍTULO DO TRABALHO: Extração e caracterização de nanocristais de celulose a partir de folhas de abacaxi.


ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

LINHA DE PESQUISA: Físico-química de Macromoléculas e Coloides

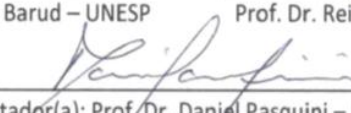
PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Extração de nanocristais de celulose de resíduos agroindustriais, modificação química e utilização na produção de novos materiais com aplicações tecnológicas.

Às nove horas do dia vinte e oito de fevereiro do ano dois mil e treze, no Auditório do Bloco 3Q do Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Hernane da Silva Barud, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Reinaldo Ruggiero, do Instituto de Química da UFU e Daniel Pasquini, professor(a) orientador(a) e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa apresentou o(a) candidato(a) e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas na Norma Interna nº 01/2010/COPGQ. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(a) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em seqüência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e A provou o(a) candidato(a). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será O MESMO

Esta defesa de Dissertação de Mestrado Acadêmico é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 30 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 11 horas e 37 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.


Prof. Dr. Hernane da Silva Barud – UNESP


Prof. Dr. Reinaldo Ruggiero – IQUFU


Orientador(a): Prof. Dr. Daniel Pasquini – IQUFU

Dedico essa dissertação ao meu amado e dedicado pai José Rafael dos Santos (*in memoriam*) que sempre incentivou e deu condições para que eu pudesse me dedicar aos estudos, a minha amada esposa Juliany e as minhas duas filhas Milena e Luma que me dão alegria e estímulo diário para buscar meu crescimento acadêmico.

AGRADECIMENTOS

- A Deus pela vida e pela saúde, que permitiram que conseguisse concluir essa dissertação.
- Ao Prof. Dr. Daniel Pasquini por todos os momentos dedicados durante meu trabalho, dando orientações importantíssimas para o desenvolvimento e conclusão dessa dissertação.
- Aos meus colegas de laboratório pelo convívio e colaboração durante os trabalhos experimentais, sempre solícitos e gentis.
- Aos colegas de pesquisa Wilson e Hudson pela imensa ajuda, paciência, companheirismo, dedicação a mim dedicada durante todo o tempo de desenvolvimento do meu curso de mestrado.
- A minha esposa Juliany pelo carinho, amor, dedicação, apoio e incentivo, sem o qual seria muito mais difícil a conclusão desse trabalho.
- Ao Dr. Hernane da Silva Barud e ao Prof. Dr. Reinaldo Ruggiero, pela participação na banca examinadora.
- Aos demais docentes do IQUFU, que ao longo do período de graduação e pós-graduação, tanto contribuíram para a minha formação acadêmica e pessoal.
- A técnica Mayta Peixoto, pelas orientações e encaminhamentos, sem os quais a parte burocrática do curso não caminharía, pela boa vontade e disponibilidade característica.
- Ao IQ-UFU, por permitir e incentivar a qualificação do seu quadro técnico e pelo uso de sua estrutura.
- E as demais pessoas que de alguma forma contribuíram e/ou torceram pela concretização deste trabalho.

Aqui fica minha sincera gratidão!

Que os vossos esforços desafiem as
impossibilidades, lembrai-vos de que as
grandes coisas do homem foram conquistadas
do que parecia impossível.

(Charles Chaplin)

Nossas dúvidas são traidoras e nos fazem
perder o que, com frequência, poderíamos
ganhar, por simples medo de arriscar.

(William Shakespeare)

RESUMO

A folha do abacaxi (PL) é um resíduo agrícola com produção anual e disponível em abundância, visto que em 2011 foram produzidas aproximadamente três milhões de toneladas, sendo utilizado muito raramente, tem atualmente um baixo valor comercial. Portanto, este resíduo agrícola merece ser melhor e/ou usado corretamente. O objetivo deste estudo foi o de explorar a PL, como fonte de matéria prima para a produção de nanocristais de celulose (CN). Os CN foram extraídos por meio de hidrólise ácida, a 45 °C durante 5, 30 e 60 minutos, utilizando-se 20 mL de H₂SO₄ (9,17 M) para cada grama de fibra de celulose purificada obtida da PL. Os CN resultantes foram caracterizados por índice de cristalinidade, morfologia (forma e tamanho), e estabilidade térmica. Entre as condições de hidrólise realizadas, o melhor tempo de extração foi de 30 minutos, com rendimento de 65%. Neste tempo de extração, os CN apresentaram-se em forma de agulha, estabilidade térmica elevada (225 °C) quando comparada a temperatura de processamento dos termoplásticos (cerca de 200 °C), elevada cristalinidade (87,3%) em relação à NC de outras fontes celulósicas oriunda de resíduos agrícolas (por exemplo, a casca de soja 73,5%), um comprimento médio (L) de 249,7 ± 51,5 nm e um diâmetro (D) de 4,45 ± 1,41 nm, dando um razão de aspecto (L/D) de cerca de 60. Por conseguinte, os CN obtidos a partir da PL têm um grande potencial como reforço na produção de nanocompósitos. A produção dos CN a partir deste resíduo agrícola subutilizado tem potencial para aplicação comercial que pode agregar valor ao cultivo de abacaxi, gerar renda extra para os agricultores e também ajudar na diversificação do agronegócio. Além disso, a reutilização desses resíduos permite uma redução significativa, tanto no volume de resíduos acumulados no meio ambiente como na extração de matérias-primas, o que vem de encontro com o conceito de desenvolvimento sustentável.

Palavras-Chaves: Folha de abacaxi, Nanocristais de celulose, Resíduo agrícola, Reutilização.

ABSTRACT

The pineapple leaf (PL) is an agricultural waste with annual output and available in abundance, whereas in 2011 were produced about three million tons, being rarely used and currently has a low commercial value. Therefore, this agro-waste deserves to be better and/or properly used. The aim of this study was to explore PL as a source of raw material for the production of cellulose nanocrystals (CN). The CN were extracted by acid hydrolysis at 45°C for 5, 30 and 60 minutes, using 20 mL of H₂SO₄ (9.17 M) for each gram of material. The resulting CN were characterized by crystallinity index, morphology (shape and size) and thermal stability. Among the hydrolysis conditions carried out, the best extraction time was 30 minutes, with yield of 65%. At this extraction time, the CN presented a needle-shaped nature, high thermal stability (225 °C) when compared to the thermoplastic processing temperature (about 200 °C), high crystallinity (87.3%) relative to other sources CN cellulosic derived from agricultural residues (e.g., soy hull 73.5%), an average length of 249.7 ± 51.5 nm and a diameter of 4.45 ± 1.41 nm, giving an aspect ratio (L/D) of around 60. Therefore, CN obtained from PL has great potential as reinforcement in the manufacture of nanocomposites. The production of CN from this underutilized agro-waste has commercial application potential that can add value to the pineapple cultivation, generate extra income for farmers and also help in agribusiness diversification. In addition, the reuse of these residues allows a significant reduction in both the volume of waste accumulated in the environment and in the extraction of raw materials, which is against the concept of sustainable development.

Palavras-Chaves: Pineapple leaf, Cellulose nanocrystals, Agricultural residue, Reuse.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Tipos de mudas convencionais do abacaxizeiro.....	11
Figura 2 - (a) abacaxizeiro com fruto e (b) fruta do abacaxizeiro e sua coroa.....	13
Figura 3 - Floresta de manejo para extração de polpa.....	14
Figura 4 - Estrutura molecular do polímero natural celulose e da sua unidade monomérica celobiose.....	17
Figura 5 - Estrutura da D-Glucose.....	18
Figura 6 - Representação das ligações de hidrogênio na estrutura cristalina da celulose. A) ligações de hidrogênio intermoleculares e B) ligações de hidrogênio intramoleculares.....	19
Figura 7 - Estruturas esquemáticas dos alcoóis precursores da lignina.....	20
Figura 8 - Ilustração de uma proposta de estrutura para a lignina.....	21
Figura 9 - Estrutura molecular dos monômeros comumente encontrados nas hemiceluloses.....	22
Figura 10 - Estrutura hierárquica de um tecido vegetal.....	23
Figura 11 - Representação esquemática dos níveis que precedem a formação de uma microfibrila presentes em plantas superiores. . (a) seção transversal da estrutura formada pelas 6 cadeias de celulose na subunidade dos complexos específicos terminais. Cada retângulo cinza representa uma cadeia de celulose. (b) seção transversal das fibrilas elementares; (c) seção transversal das microfibrilas de celulose composta de 6 fibrilas elementares; (d) seção lateral das microfibrilas mostrando a configuração em série de regiões cristalinas e amorfas.....	24
Figura 12 – Estrutura hierárquica da constituição de uma macrofibrila.....	24
Figura 13 – Estruturas cristalinas das celulosas nativas. A celulose I α apresenta uma estrutura cristalina triclínica (a) enquanto a celulose I β monoclínica (b). (c) Representação esquemática das celas unitárias. Em (d) é mostrada a orientação relativa das celas unitárias das estruturas I α (linha seccionada) e I β (linha sólida)...	26
Figura 14 - Estrutura cristalina das celulosas I β e II (a) projeção da cela unitária dos cristais ao longo do plano a – b; (b) projeção da cela unitária paralela ao plano 100 (celulose I β) e ao plano 010 (celulose II).....	27
Figura 15 - Distinção entre celulose I β e II a partir do padrão de ligações de hidrogênio.....	28

Figura 16 - Imagens de microscopia de transmissão eletrônica obtidas para CN preparados a partir de diferentes fontes de celulose: (a) Celulose microcristalina (Elazzouzi-Hafraoui <i>et al.</i> , 2008), (b) Rami (Habibi, <i>et al.</i> , 2008), (c) Sisal (Siqueira <i>et al.</i> , 2009).....	29
Figura 17 - Esquema mostrando que as regiões amorfas das fibrilas de celulose são cineticamente mais favoráveis a hidrólise.....	31
Figura 18 - Representação da inserção do grupo sulfato proveniente da hidrólise com H ₂ SO ₄ na cadeia de celulose.....	32
Figura 19 - Representação esquemática para se conseguir analisar a birrefringência das suspensões dos CN através de polizadores cruzados.....	39
Figura 20 - Fotografias de (a) cultura do abacaxi, (b) folhas de abacaxi sem tratamento (PL), (c) folhas de abacaxi moídas (PL), e (d) folhas de abacaxi tratadas (TPL).....	48
Figura 21 - Espectros de FTIR de PL, TPL, CNPL ₅ , CNPL ₃₀ e CNPL ₆₀	49
Figura 22 - Suspensões coloidais resultantes para CNPL ₅ , CNPL ₃₀ e CNPL ₆₀	51
Figura 23 - Fotografia das suspensões aquosas de CNPL ₅ , CNPL ₃₀ e CNPL ₆₀ observados entre polarizadores cruzados mostrando a formação de domínios birrefringentes.....	52
Figura 24 - Difrátogramas de raios-X da PL, TPL e dos CNPL ₅ , CNPL ₃₀ e CNPL ₆₀	53
Figura 25 - Imagens e AFM dos CNPL ₅ , CNPL ₃₀ e CNPL ₆₀	54
Figura 26 - Histogramas do comprimento (L), diâmetro (D) e razão de aspecto (L/D) dos CNPL ₃₀ obtidos através de imagens de AFM.....	55
Figura 27 - Histogramas do comprimento (L), diâmetro (D) e razão de aspecto (L/D) dos CNPL ₆₀ obtidos através de imagens de AFM.....	56
Figura 28 - Termogramas (TG) da PL, TPL, CNPL ₅ , CNPL ₃₀ e CNPL ₆₀	58
Figura 29 - Curvas de DTG para PL, TPL, CNPL ₅ , CNPL ₃₀ e CNPL ₆₀	59
Tabela 1 - Variação do índice de cristalinidade (Crl), e dimensão lateral (d) das microfibrilas de diferentes fontes de celulose nativa.....	26
Tabela 2 - Características geométricas de nanoestruturas obtidas de várias fontes de celulose a partir de diferentes condições de hidrólise ácida: comprimento (L), diâmetro (D) e razão de aspecto (L/D).....	34
Tabela 3 - Composição química.....	47

Tabela 4 - Comprimento (L), diâmetro (D), razão de aspecto (L/D), dos CNPL₃₀ e CNPL₆₀ obtidos por imagens de AFM.....56

Tabela 5 - Resultado das análises elementares para TPL, CNPL₅, CNPL₃₀ e CNPL₆₀.....60

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM – microscopia de força atômica

CN – nanocristais de celulose

CNPL – nanocristais de celulose de folha de abacaxi

CNPL₅ – nanocristais de celulose de folha de abacaxi obtidos com 5 minutos de hidrólise

CNPL₃₀ – nanocristais de celulose de folha de abacaxi obtidos com 30 minutos de hidrólise

CNPL₆₀ – nanocristais de celulose de folha de abacaxi obtidos com 60 minutos de hidrólise

CrI – índice de cristalinidade

D - diâmetro

DRX – difração de raios-X

FTIR – espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

GP – grau de polimerização

L – comprimento

L/D – razão de aspecto

m – massa

PL – folha de abacaxi

TAPPI - technical Association of the Pulp and Paper Industry

TGA – análise termogravimétrica

TPL – folha de abacaxi tratada

v - volume

u.a. – unidade arbitrária

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	09
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	16
2.1 Fibras vegetais.....	16
2.2 Celulose.....	16
2.3 Lignina.....	19
2.4 Hemiceluloses.....	21
2.5 Organização hierárquica das fibras vegetais.....	22
2.6 Polimorfos da celulose.....	25
2.7 Nanocristais de celulose (CN).....	28
3 OBJETIVOS.....	36
4 PARTE EXPERIMENTAL.....	37
4.1 Materiais e métodos.....	37
4.2 Purificação da PL.....	37
4.3 Isolamento dos nanocristais de celulose.....	38
4.4 Caracterizações e medidas.....	38
4.4.1 Análise de birrefringência.....	38

4.4.2 Análise gravimétrica.....	39
4.4.3 Composição química.....	40
4.4.3.1 Determinação de teor de extrativos em cicloexano/etanol.....	40
4.4.3.2 Determinação de teor de extrativos em água quente.....	40
4.4.3.3 Teor de umidade.....	41
4.4.3.4 Teor de cinzas.....	41
4.4.3.5 Teor de lignina Klason insolúvel.....	41
4.4.3.6 Teor de lignina Klason solúvel.....	42
4.4.3.7 Obtenção da holocelulose.....	43
4.4.3.8 Teor de α -celulose.....	44
4.4.3.9 Teor de hemiceluloses.....	44
4.4.4 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	45
4.4.5 Difração de raios-X (DRX).....	45
4.4.6 Microscopia de força atômica (AFM).....	45
4.4.7 Análise termogravimétrica (TGA).....	46
4.4.8 Análise elementar.....	46
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47

5.1 Purificação, composição química e avaliação dos espectros de FTIR.....	47
5.2 Isolamento dos nanocristais, análise gravimétrica e de birrefringência	50
5.3 Difração de raios-X (DRX).....	52
5.4 Microscopia de força atômica (AFM).....	53
5.5 Análise termogravimétrica (TGA).....	57
5.6 Análise elementar.....	60
6 CONCLUSÕES.....	61
7 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	62
8 REFERÊNCIAS	63

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a busca do desenvolvimento sustentável tem motivado esforços no sentido de maximizar a eficiência da utilização de matérias-primas e minimizar a criação de resíduos (Ashori, 2008). Neste contexto, a utilização de resíduos de biomassa como matéria-prima, para a produção de energia e materiais têm sido objeto de intensas investigações acadêmicas e industriais (Mishra *et al.*, 2004; Reddy e Yang, 2005; Schievano *et al.*, 2009.; Silva *et al.*, 2009). A reutilização destes resíduos permite uma redução significativa, tanto no volume de resíduo acumulado no meio ambiente como na extração de matérias-primas. Deste modo, uma eficiente reutilização destes resíduos é de grande importância, não só para minimizar o impacto ambiental, mas também para obtenção de uma maior rentabilidade através da produção de materiais de aplicação tecnológica, agregando valor a esse resíduo.

A agricultura é um setor importante na economia brasileira (Rahman, 2011). A diversificação da indústria é crucial para incentivar a estabilidade econômica e o crescimento. A utilização destes resíduos de culturas em processos industriais para a produção de produtos com valor agregado tais como na produção de materiais de elevado desempenho, pode ser uma fonte adicional de receita para os agricultores e também ajudar na diversificação da agro-indústria mantendo um mercado de base em não alimentos para agro-resíduos (Alemdar e Sain, 2008; Flauzino Neto *et al.*, 2013; Rahman, 2011; Reddy e Yang, 2005; Silvério *et al.*, 2013).

O abacaxizeiro é uma planta tropical originária de regiões de clima quente e seco ou de pluviometria irregular. É originário da região compreendida entre 15° a 30° de latitude sul e 40° a 60° de longitude oeste, na qual se incluem as zonas centrais e sul do Brasil, da costa do nordeste ao Trópico de Câncer, o nordeste da Argentina e do Paraguai. No Brasil e no Paraguai ocorrem formas mais primitivas de abacaxi, terra de origem dos índios Guaranis, que difundiram essa planta e seu nome nas sucessivas incursões que fizeram no Brasil, Guianas, Venezuela, Equador, Colômbia, Panamá e Antilhas, segundo (Cunha *et al.*, 1994).

Em 1557 um clérigo usou o nome “ananás” para o abacaxi, derivado do nome índio Tupi Guarani nana. O nome abacaxi vem da união de duas palavras da língua Tupi: ibá (fruta) e cati (cheiroso). Alguns nomes pouco conhecidos são: pineapple (inglês); pomme de pin ou ananás (francês), piña (castelhano) e abacaxi (Brasil)

(Manica, 1999). A difusão do abacaxi no mundo deveu-se a expansão marítima hispânico-portuguesa durante o século XVI, quando os navegadores levavam a bordo para o seu autoconsumo, sendo as coroas deixadas nos portos, onde se propagavam naturalmente, segundo Margarido (Margarido, 1991).

Os espanhóis introduziram o abacaxi nas Filipinas, Hawaii, Guan no século XVI. Os portugueses introduziram-no na Índia e na costa oeste da África. A planta chegou à China em 1594 e no sul da África em 1655. O abacaxi alcançou a Europa em 1650, a Holanda em 1686 e a Inglaterra e França em 1700. Os missionários luteranos introduziram o abacaxi na Austrália em 1838 e na Malásia em 1888. De 1900 a 1919 o abacaxi foi comercializado industrialmente em larga escala no Hawaii, Taiwan, Filipinas, Malásia, Austrália, Sul da África, Caribe, etc. O comércio do abacaxi tomou forma de indústria a partir de 1924.

No final do século XVII a cultura do abacaxi já se dispersava por regiões do mundo em que o clima era favorável ao seu desenvolvimento, de acordo com Cunha e colaboradores (Cunha *et al.*, 1994).

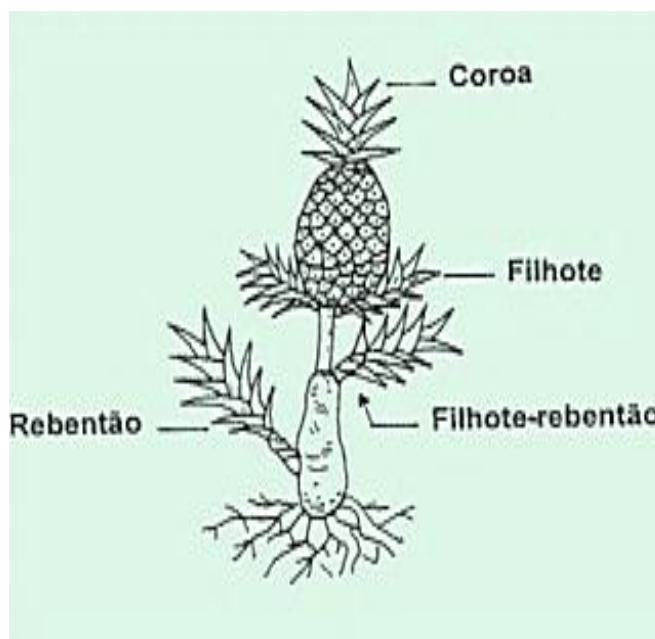
O abacaxizeiro pertence à Ordem Bromeliales, família Bromeliaceae, subclasse monocotiledônea, gêneros *Ananás* e *Pseudoananas*. Espécies *Ananás Comosus* (L.) Merrill e variedades tais como Pérola, Grupo Cayenne, Queen, Smooth Cayenne. Em 1917, Merrill estabeleceu o binômio *Ananás Comosus*.

A cultivar Smooth Cayenne é a mais plantada no mundo, correspondendo a 70% da produção mundial, conhecida também por abacaxi havaiano. É uma planta robusta, de porte semiereto e folhas praticamente sem espinhos. O fruto tem formato cilíndrico, com peso entre 1,5 e 2 quilos, apresenta coroa relativamente pequena, casca de cor amarelo-alaranjada e polpa amarela, firme, rica em açúcares, e de acidez elevada. É adequada para industrialização e consumo *in natura*. Mostra-se susceptível à murcha, associada à cochonilha e à fusariose. Produz pequena quantidade de mudas do tipo filhote e rebentões são mais frequentes, veja a Figura 1 (Nascente *et. al.*, 2005).

Já, a cultivar pérola é amplamente cultivada no Brasil e é também conhecida como Pernambuco ou Branco de Pernambuco. A planta possui porte médio e crescimento ereto, é vigoroso, com folhas com cerca de 65 cm de comprimento e espinhos nas bordas. O pedúnculo do fruto é longo (em torno de 30 cm). Produzem muitos filhotes (5 a 15) presos ao pedúnculo, próximos da base do fruto, o qual apresenta forma cônica, casca amarelada (quando maduro), polpa branca, sucosa,

com sólidos solúveis totais de 14° Brix a 16° Brix, pouca acidez, sendo agradável ao paladar do brasileiro. O fruto pesa de 1,0 Kg a 1,5 Kg, possui coroa grande e têm sido pouco utilizado para a exportação *in natura* e industrialização sob a forma de rodela. Apresenta tolerância à murcha associada à cochonilha *Dysmicoccus brevipes* e é suscetível à fusariose, doença causada pelo fungo *Fusarium subglutinans*.

Figura 1 – Tipos de mudas convencionais do abacaxizeiro.



Fonte: Nascente *et al.*, 2005.

A produção de abacaxi, cultura na qual o Brasil ocupa a liderança mundial, já passou de 1,7 bilhão de frutos nos anos 2007 e 2008, caiu para menos de 1,5 bilhão de unidades nos dois anos seguintes, mas pode ter passado novamente desse patamar na última safra. Esse é o prognóstico do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), em seu Levantamento Sistemático da Produção Agrícola (LSPA), no qual estima um volume de 1,519 bilhão de abacaxis colhidos no País em 2011 (Kist *et al.*, 2012).

A cultura mostra-se relevante no Nordeste brasileiro, onde está maior produtor, o Estado da Paraíba, com 273 milhões de frutos colhidos em 2010 e estimativa de 277 milhões em 2011, seguido de perto pelo nortista Pará, que em 2011 teria ultrapassado a 270 milhões de unidades. Em termos de exportação,

destaca-se Minas Gerais, atual terceiro maior produtor, mas que já foi o líder, tendo vendido 599 toneladas ao exterior no ano de 2011.

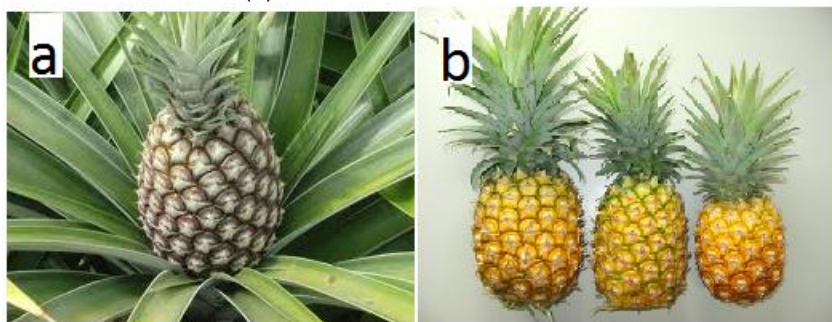
Segundo de Carvalho e colaboradores (de Carvalho *et al.*, 1985), apenas 22,5% do abacaxizeiro é aproveitado, correspondente à parte comestível e industrializável, do restante, 4,5% constituem a casca do fruto e 73% a parte vegetativa (folhas, caule e coroa), considerados resíduos culturais. Devido ao elevado teor de fibras de suas folhas, sua utilização na alimentação de não ruminantes fica limitada (Oliveira e Couto, 1985), no entanto, para ruminantes, sua utilização se torna interessante.

O resíduo pós-colheita do abacaxizeiro compreende principalmente as folhas, que constituem a parte superior da planta. Quando dessecado recebe o nome de feno de abacaxi, e quando moído é denominado de farinha da folha do abacaxi (Vasconcelos *et al.*, 2002), prática pouco adotada. As folhas do abacaxi pós-colheita na sua grande maioria são queimadas para a eliminação de fungos e outros parasitas.

A folha do abacaxi (PL) é um resíduo agrícola de produção anual, oriundo da planta do abacaxizeiro e não da coroa da fruta do abacaxi (Figura 2), sendo biodegradável, disponível em abundância, usado muito raramente no Brasil para a alimentação de ruminantes (Marin *et al.*; 2002) e atualmente de baixo valor comercial. Além disso, após a colheita, os resíduos da PL permanecem no ambiente causando vários problemas para os agricultores. Há uma grande demanda para encontrar outros fins para usar estes resíduos agrícolas lignocelulósicos (Cherian *et al.*, 2010; Cherian *et al.*, 2011; Kengkhetkit e Amornsakchai, 2012; Maniruzzaman *et al.*, 2012).

Tem sido relatado que vários processos e produtos utilizam PL como matéria-prima. Estes incluem a extração de fibras de celulose e de nanofibras, a produção de papel, têxteis e compósitos (Banik *et al.*, 2011; Cherian *et al.*, 2010; Chollakup *et al.*, 2011; Kengkhetkit e Amornsakchai, 2012; Mishra *et al.*, 2004; Threepopnatkul *et al.*, 2009). No entanto, não há ainda qualquer trabalho publicado sobre a extração de nanocristais de celulose (CN) da PL.

Figura 2 – (a) abacaxizeiro com fruto e (b) fruta do abacaxizeiro e sua coroa.



Fonte: Ceasa de campinas, 2013.

CN têm atraído grande interesse como um novo material nanoestruturado durante os últimos anos, pois são nanopartículas de cristalinidade muito elevada derivadas de fibras celulósicas com alto valor agregado e de interesse científico e tecnológico, uma vez que eles podem transformar o desempenho de produtos existentes, bem como ajudar a criar novos produtos, originais e melhores. A combinação única de propriedades físico-químicas surpreendentes e benefícios ambientais permitem aos CN oferecerem uma ampla gama de aplicações potenciais. Atualmente, a principal aplicação de CN é como agente de reforço na área de nanocompósitos. Outros campos de aplicações potenciais são embalagens, tintas, revestimentos, papéis especiais, cosméticos, produtos farmacêuticos, materiais biomédicos, têxteis, na indústria automotiva, aeroespacial, materiais de construção, na indústria de eletrônicos e elétricos, e muitos outros (Moon *et al.*, 2011; Peng *et al.*, 2011; Podsiadlo *et al.*, 2005; Silvério *et al.*, 2013). Um exemplo específico de aplicação de CN é que o seu ordenamento líquido cristalino pode ser mantido mesmo após a evaporação do solvente das suas suspensões formando filmes para aplicações ópticas, por exemplo, papel de segurança (Podsiadlo *et al.*, 2005).

Em 26 de janeiro de 2012, os CN se tornaram uma realidade comercial, quando a primeira planta piloto do mundo para produção de CN foi inaugurada, no Canadá. A planta é operada pela empresa CelluForce (uma parceria entre FPIInnovations e Domtar). A planta está projetada para atender a uma meta de produção de uma tonelada de CN por dia em 2012. A fonte de celulose utilizada no processo é de polpa de madeira (Figura 3) (FPIInnovations, 2012).

Figura 3 – Floresta de manejo para extração de polpa.



Fonte: FPIInnovations, 2012.

Sabe-se que a morfologia e as propriedades dos CN dependem principalmente da fonte da celulose original, pois conforme a fonte precursora, as celuloses nativas poderão apresentar diferentes graus de cristalinidade, tamanhos de cristalitos e proporções dos polimorfos I_{α} e I_{β} . O processo de extração e os seus parâmetros também irão influenciar na morfologia e propriedades dos CN.

Assim, o isolamento e análise adicional das características de CN a partir de muitos tipos de recursos celulósicos é necessário e relevante para a comparação e eficiente exploração destes recursos (Chen *et al.*, 2011; Flauzino Neto *et al.*, 2013; Silvério *et al.*, 2013).

CN têm sido isolados a partir de fontes vegetais diferentes, tais como o algodão e polpa de madeira (Beck-Candanedo *et al.*, 2005; Teixeira *et al.*, 2010), rami (Habibi *et al.*, 2008; de Menezes *et al.*, 2009) e sisal (de Rodriguez *et al.*, 2006, Siqueira *et al.*, 2009) e de fontes animais, tais como tunicados (Berg *et al.*, 2007) e bactérias (Araki e Kuga, 2001; Grunert e Winter, 2002). Além disso, existem apenas alguns artigos que descrevem o isolamento de CN de subprodutos agrícolas, tais como casca de soja (Flauzino Neto *et al.*, 2013), sabugo de milho (Silvério *et al.*, 2013), casca de arroz (Rosa *et al.*, 2012), casca de gergelim (Purkait *et al.*, 2011) e bagaço de cana-de-açúcar (Teixeira *et al.*, 2011), dentre outros.

Neste trabalho, os CN foram extraídos a partir da PL sob diferentes condições de hidrólise em ácido sulfúrico, a fim de se obter um material com um alto índice de cristalinidade em relação CN extraídos de outras fontes celulósicas oriundas de resíduos agrícolas (casca de soja, sabugo de milho, bagaço de cana), com estabilidade térmica acima da temperatura de processamento dos materiais termoplásticos, elevada razão de aspecto e alto rendimento. Diferentes técnicas foram utilizadas para caracterizar a PL em diferentes fases do tratamento. A PL foi

lavada e seca em estufa de ar circulante por 12 horas a 70 °C para evaporar a água resultante da lavagem, em seguida essas folhas foram moídas para prepará-las para iniciar seus pré-tratamentos alcalino e de branqueamento. As características investigadas foram a composição química, o índice de cristalinidade, estabilidade térmica, teor de umidade, teor de cinzas (para PL e para as folhas de abacaxi tratadas (TPL)) e para os CN analisou-se também a morfologia (forma e tamanho). O objetivo deste estudo foi investigar a viabilidade deste resíduo agrícola como uma fonte simples e de baixo custo de CN e a possibilidade de agregar valor para o cultivo do abacaxizeiro através de uma nova abordagem para a sua utilização.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 FIBRAS VEGETAIS

Fibras vegetais podem ser retiradas de diferentes partes da planta: do caule (juta, malva, bagaço de cana-de-açúcar, bambu); folhas (sisal, bananeira, abacaxi, curauá), do fruto (algodão, coco verde e maduro); do tronco (madeira) e outros. Devido a isto, elas diferem consideravelmente uma das outras, mas possuem em comum o fato de serem constituídas basicamente por três componentes: celulose, lignina e polioses, também conhecido como hemiceluloses (Fengel e Wegener, 1989; Rowell *et al.*, 1997).

Além destes componentes são encontrados nas fibras compostos inorgânicos e moléculas extraíveis com solventes orgânicos, como pectinas, carboidratos simples, terpenos, alcalóides, saponinas, polifenólicos, gomas, resinas, gorduras e graxas, entre outros (Silva *et al.*, 2009).

As fibras vegetais são exemplos de sistemas complexos desenvolvidos pela natureza. Seja por suas funções no universo biológico ou pelas aplicações industriais, as fibras vegetais são um dos materiais biodegradáveis de uso como agente de reforço de maior importância nos dias de hoje. Devido à estrutura única as fibras vegetais têm sido consideradas como compósitos de ocorrência natural, neste as fibrilas de celulose são mantidas coesas por uma matriz constituída de lignina e hemiceluloses. Enquanto a matriz (lignina e hemiceluloses) age como barreira natural à degradação microbiana e serve como proteção mecânica, as fibrilas de celulose têm como função promover resistência e estabilidade estrutural à parede celular das fibras (John e Thomas, 2008; Silva *et al.*, 2009).

Portanto, considera-se que os materiais lignocelulósicos são constituídos basicamente de celulose, polioses, lignina, extrativos e substâncias minerais (cinzas). A proporção destes constituintes depende do tempo de maturação, origem botânica e das condições utilizadas para se obter a fibra (Moreira, 2010).

2.2 CELULOSE

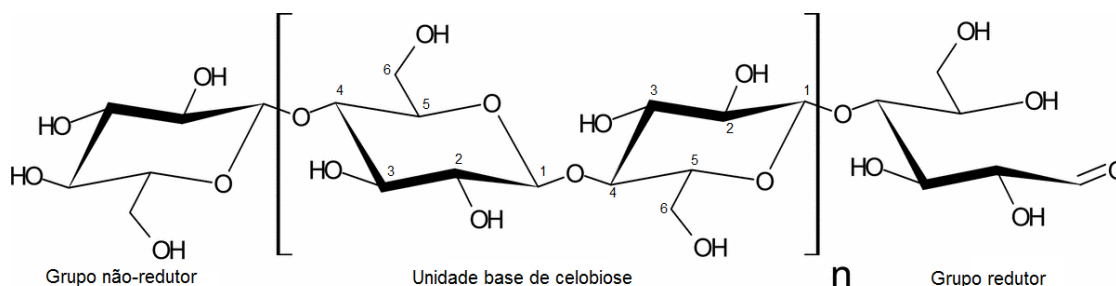
A celulose, $(C_6H_{10}O_5)_n$, é classificada como um carboidrato, isto é, uma substância que contém carbono, hidrogênio e oxigênio. A celulose tem merecido

destaque por ser o polímero natural mais abundante da terra e obtido a partir de fontes renováveis, com produção anual de mais de 50 bilhões de toneladas (Silva *et al.*, 2009).

Ela consiste de um homopolissacarídeo linear composto de β -D-glicopirranose unidos entre si por ligações β -1,4-glicosídicas. A unidade repetitiva da celulose, conhecida como celobiose, contém seis grupos hidroxila que estabelecem interações do tipo ligações de hidrogênio intra e intermolecular. Estas interações supramoleculares são responsáveis pela rigidez da cadeia, pela formação de fibras retas e estáveis, que levam a elevada resistência mecânica e fazem com que a celulose seja insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos (Francisco Junior, 2008; Siqueira *et al.*, 2010c).

A ligação β resulta na rotação de 180° do plano das unidades alternadas da glicose, essa ligação glicosídica é do tipo 1,4 (pois envolve os carbonos 1 e 4). Duas unidades de anéis glicosídicos invertidos entre si, com um ângulo de 180° em relação a um mesmo plano, formam uma unidade de celulose denominada celobiose (Figura 4 (Klemm *et al.*, 2005)).

Figura 4 - Estrutura molecular do polímero natural celulose e da sua unidade monomérica celobiose.

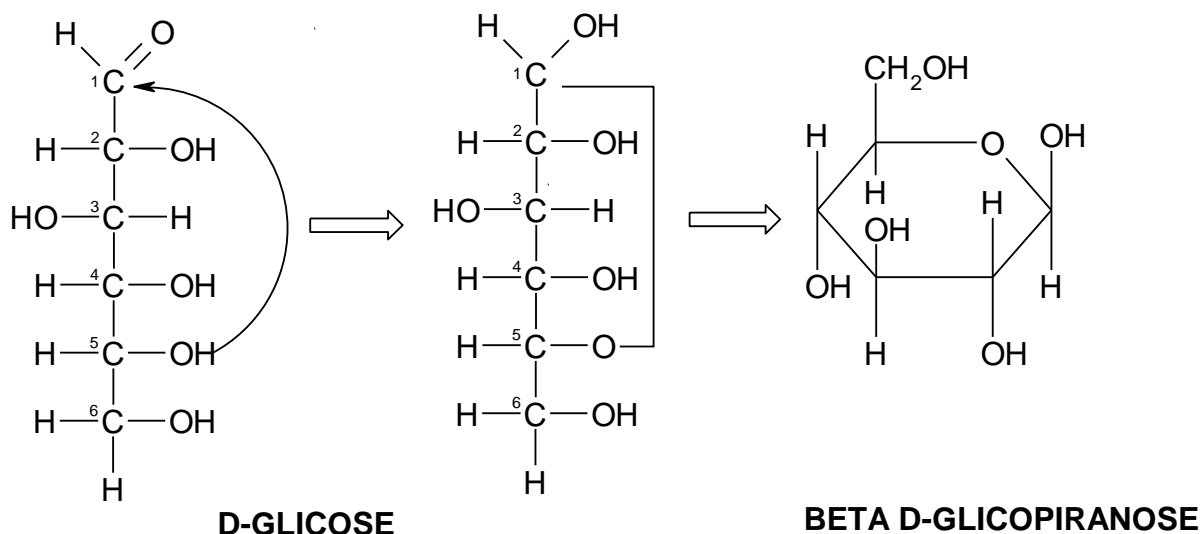


Fonte: (Klemm *et al.*, 2005)

O número de unidades de anidroglicose repetidas numa cadeia de celulose é designada Grau de Polimerização (GP). Portanto, a massa molecular da celulose pode ser calculada multiplicando o GP pela massa molecular de cada unidade de anidroglicose (162 g. mol^{-1}).

A designação *D* vem de dextrógiro (substância que tem a propriedade de desviar o plano de polarização da luz para a direita) e refere-se ao posicionamento do grupo hidroxila à direita do átomo de carbono assimétrico C2, Figura 5.

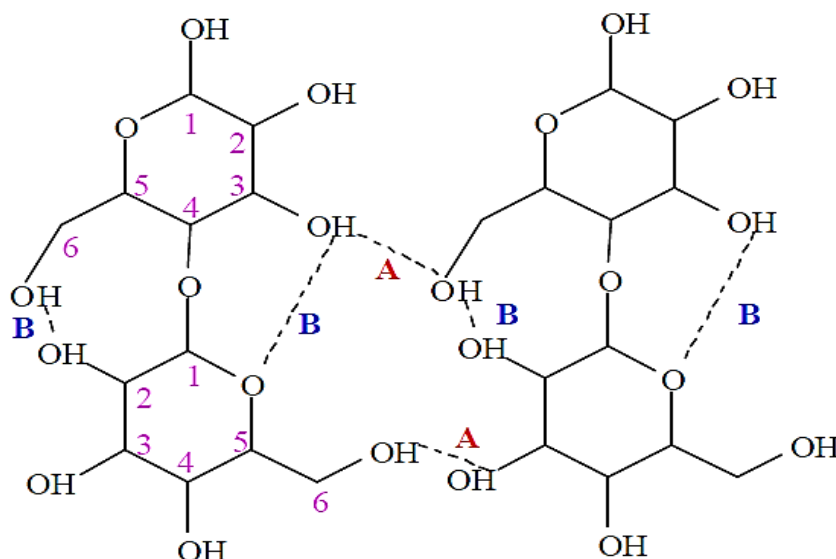
Figura 5 - Estrutura da *D*-Glicose.



Fonte: (Brasil Escola, 2013)

A *D*-glucopiranoose adota a conformação de cadeia 4C_1 , que é a conformação de menor energia livre da molécula. Como consequência, os átomos de hidrogênio estão posicionados perpendicularmente ao plano formado pelos quatro átomos de carbono centrais (posição axial), enquanto os grupos hidroxila são posicionados na posição equatorial. Cada unidade de glucose contém três grupos hidroxilas livres, ligados aos carbonos 2, 3 e 6, respectivamente. Devido à disponibilidade destes grupos hidroxilas, a celulose tende a formar ligações de hidrogênio que são extremamente importantes para suas características químicas e físicas (Figura 6). Essas ligações podem ser de dois tipos: intramoleculares e intermoleculares. As ligações intramoleculares ocorrem entre os grupos hidroxila de uma mesma cadeia e são estas ligações que conferem rigidez à mesma. Já as ligações intermoleculares ocorrem entre grupos hidroxila de cadeias adjacentes e são responsáveis pela formação da estrutura supramolecular. Logo, a celulose é um polímero altamente hidrofílico, sem, contudo ser solúvel em água e apresenta estrutura semicristalina (de Almeida, 2009; de Mesquita, 2012; D’Almeida, 1988; Fengel e Wegener, 1989; Klemm *et al.*, 2005).

Figura 6 - Representação das ligações de hidrogênio na estrutura cristalina da celulose. A) ligações de hidrogênio intermoleculares e B) ligações de hidrogênio intramoleculares.



Fonte: (Morgenstern e Kammer, 1996)

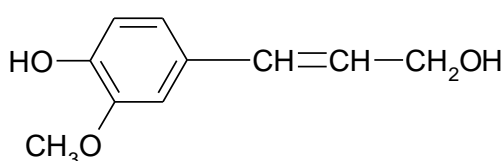
2.3 LIGNINA

A lignina é uma macromolécula de estrutura complexa constituída de um polímero formado por ligações cruzadas. A lignina é responsável pela resistência mecânica das madeiras e funciona, também, como suporte para dispersão dos metabólitos excretados pelas células (Fengel e Wegener, 1989). Sua unidade básica é o fenil-propano com um número variável de grupos hidroxila e metoxila ligados a esse anel. Esta resina amorfa atua como um cimento entre as fibrilas de celulose e como um agente enrijecedor no interior das fibras. A força de adesão entre as fibras de celulose e a lignina é ampliada pela existência de ligações covalentes entre as cadeias de lignina e os constituintes da celulose e das hemiceluloses (Morais *et al.*, 2005; John e Thomas, 2008).

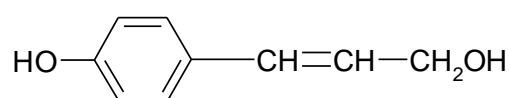
A lignina é uma das substâncias mais complexas dentre os materiais de alta massa molar que ocorrem na natureza, sendo formada pela polimerização desidrogenativa de unidades fenilpropânicas derivadas de três alcoóis: trans-para-cumarílico, trans-coniferílico e trans-sinapílico, apresentados na Figura 7. O processo de biossíntese da lignina leva a um crescimento aleatório de uma macromolécula, gerando uma estrutura amorfa, altamente ramificada e com

diferentes tipos de ligações entre as unidades monoméricas, principalmente do tipo éter e carbono-carbono. Além de ligações carbono-carbono, a lignina possui diversos grupos funcionais em sua estrutura molecular, tais como ligações duplas, carbonilas, carboxílicos e metoxílicos. Estes grupamentos atuam, juntamente, como um complexo policromóforico que absorve comprimentos de onda desde o ultravioleta até o visível conferindo tonalidades de cor escuras às fibras vegetais (D'Almeida, 1988; Fengel e Wegener, 1989; Moreira, 2010; Pasquini, 2004).

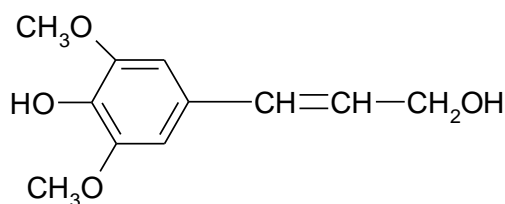
Figura 7 - Estruturas esquemáticas dos alcoóis precursores da lignina.



Álcool trans-coniferílico



álcool trans-para-cumárico



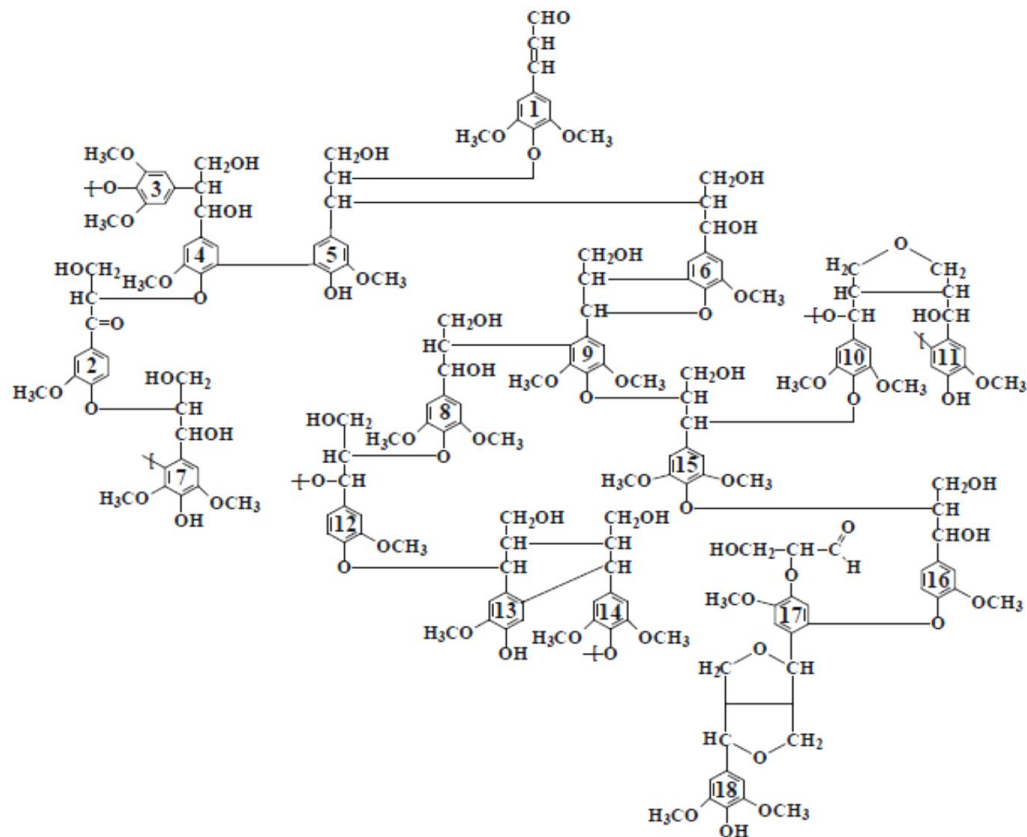
Álcool trans-sinapílico

Fonte: (Hon e Shiraishi, 2000).

A lignina pode ser classificada como um polifenol, o qual é constituído por um arranjo irregular de várias unidades de fenilpropano que pode conter grupos hidroxila e metoxila como substituintes no grupo fenil. Existe uma grande dificuldade na elucidação química da estrutura da lignina devido ao fato de não haver um método bem estabelecido para isolar a lignina em sua forma nativa (Silva *et al.*, 2009). A Figura 8 mostra uma possível representação para a lignina.

A lignina confere rigidez à parede celular das fibras, atua como um cimento entre as fibrilas e como um agente enrijecedor no interior das fibras, gerando uma estrutura resistente ao impacto, compressão e dobra, além de causar um decréscimo na permeação de água através das paredes das fibras vegetais (material hidrofóbico) (Moreira, 2010).

Figura 8 - Ilustração de uma proposta de estrutura para a lignina.



Fonte: (Moreira, 2010)

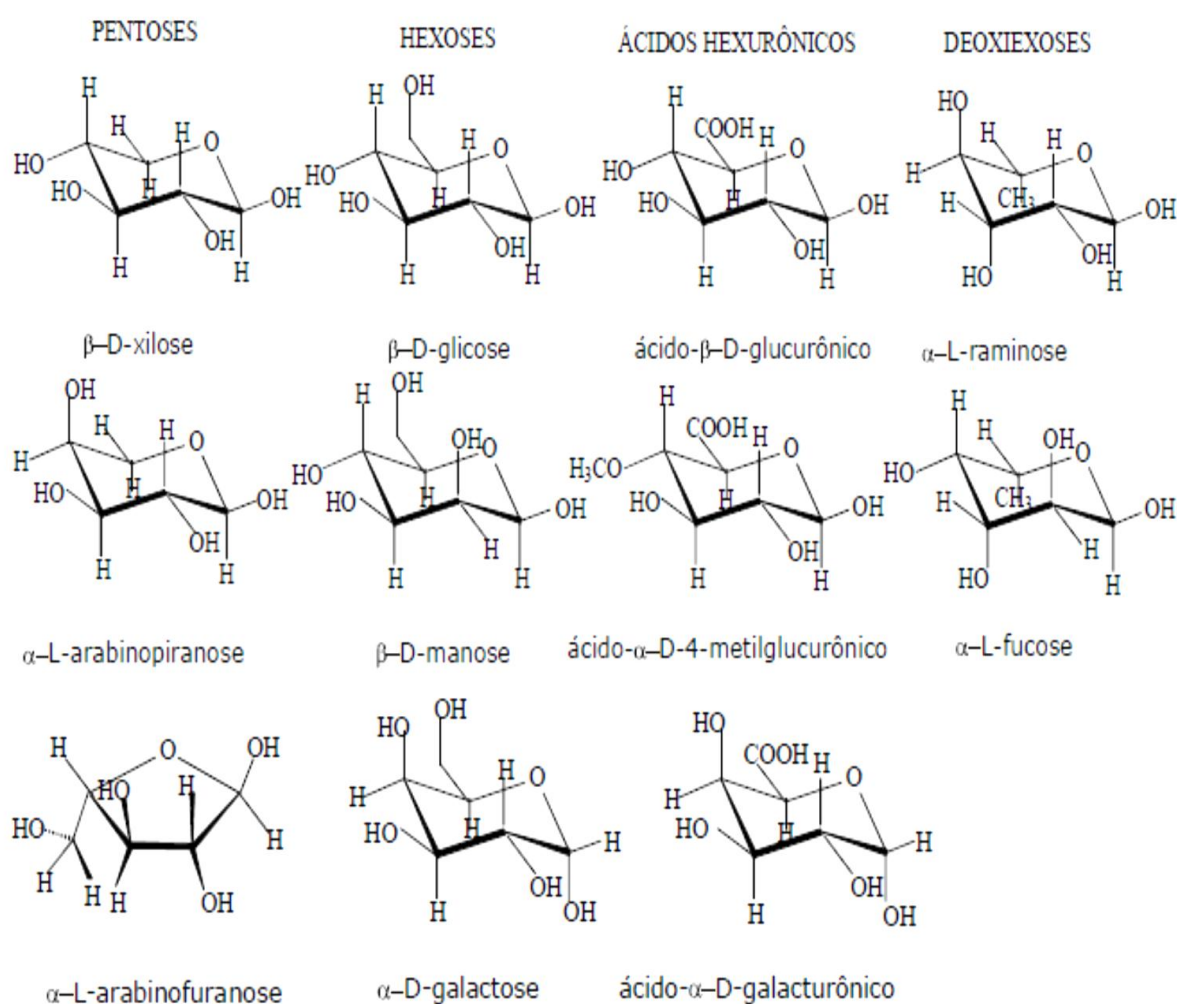
2.4 HEMICELULOSES

As hemiceluloses consistem de vários monossacarídeos polimerizados, incluindo carboidratos de cinco carbonos (como xilose e arabinose), carboidratos de seis carbonos (como galactose, glucose e manose), ácido 4-O-metil glucurônico e resíduos de ácido galactorônico. As hemiceluloses são bastante hidrofílicas, apresentam cadeias ramificadas, GP (na faixa de 100 a 200) bastante inferior ao da celulose e são essencialmente amorfas. Enquanto a celulose, como substância química, contém exclusivamente a β -D-glicose como unidade fundamental, as hemiceluloses são polímeros em cuja composição podem aparecer unidades de diferentes açúcares, condensadas em proporções variadas, como apresentado na Figura 9.

As hemiceluloses exercem importantes funções na regulação do crescimento das estruturas vegetais, atuam como ligantes entre celulose e lignina, mas tem

pouca contribuição sobre a resistência mecânica das fibras. Devido à baixa massa molar e a estrutura amorfa as hemiceluloses são mais facilmente hidrolisáveis em relação à celulose, desta forma, a grande importância das hemiceluloses reside em vários processos industriais como a produção de açúcares fermentáveis e combustíveis como o etanol (Moreira, 2010; Pasquini, 2004).

Figura 9 - Estrutura molecular dos monômeros comumente encontrados nas hemiceluloses.



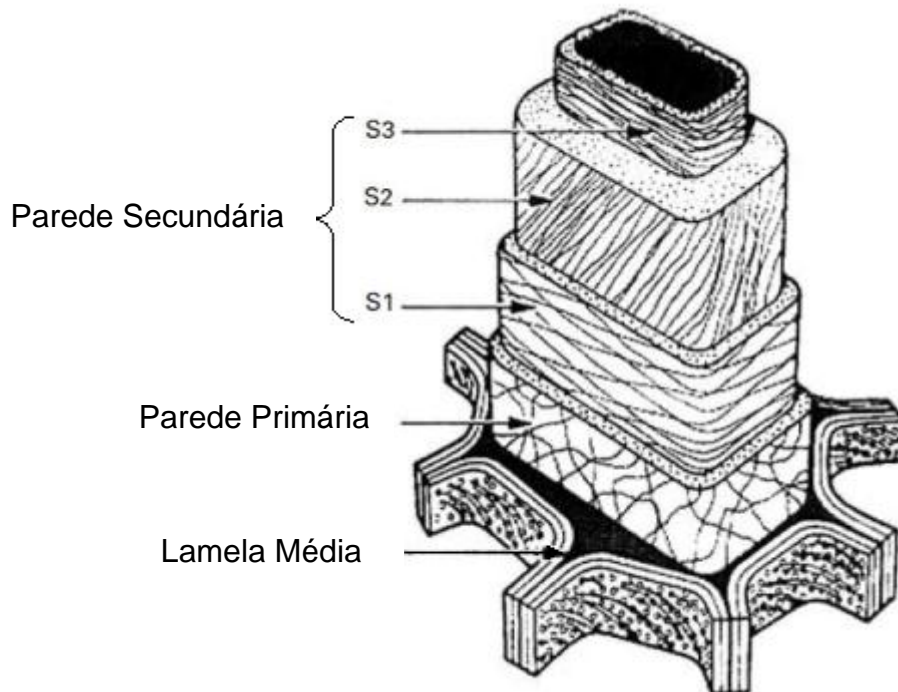
Fonte: (Klemm *et al.*, 2005).

2.5 ORGANIZAÇÃO HIERÁRQUICA DAS FIBRAS VEGETAIS

As características particulares do polímero de celulose levam à formação da fibra vegetal. As fibras vegetais que constituem a biomassa estão organizadas em camadas primária e secundária que são majoritariamente constituídas de hemiceluloses, lignina e celulose. A camada secundária é subdividida em camadas

S1, S2 e S3 (Figura 10). A camada S2 é a mais espessa, responsável pela resistência mecânica da fibra, pois é basicamente constituída de celulose (~90%) na forma de micro/macrofibrilas.

Figura 10 - Estrutura hierárquica de um tecido vegetal.

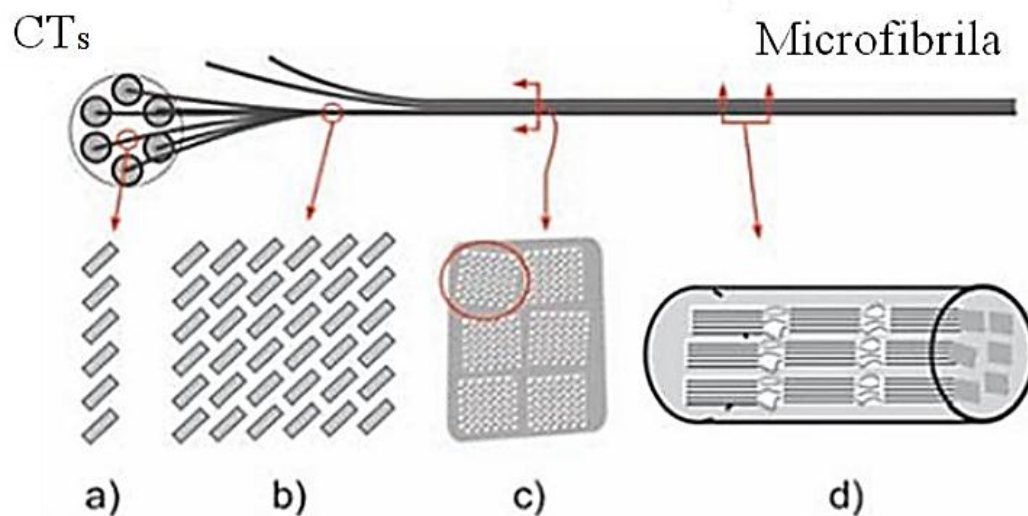


Fonte: (Barnett e Bonham, 2004).

Na natureza, a celulose não ocorre como uma molécula isolada individual, e sim principalmente na forma de fibras. Isso ocorre porque a biossíntese é orquestrada por complexos específicos terminais (CTs) ligados à membrana plasmática. Para árvores e plantas os CTs são organizados em rosetas de seis membros com cada subunidade polimerizando seis cadeias de celulose e o complexo todo 36 cadeias (Figura 11a). Essas cadeias são dispostas lado a lado e serão posteriormente organizadas em estruturas nanométricas chamadas de fibrilas elementares (Figura 11b). As fibrilas elementares têm cerca de 3-4 nm de diâmetro e se combinam para formar estruturas mais espessas, as microfibrilas que contém regiões amorfas e cristalinas (Figuras 11c e 11d) (de Mesquita, 2012; Elazzouzi-Hafraoui *et al.*, 2008; Moon *et al.*, 2011). Segundo o modelo estrutural proposto por Battista e Smith (Battista e Smith, 1962), cada microfibrila de celulose pode ser considerada como uma corrente que contém uma sequência de unidades de

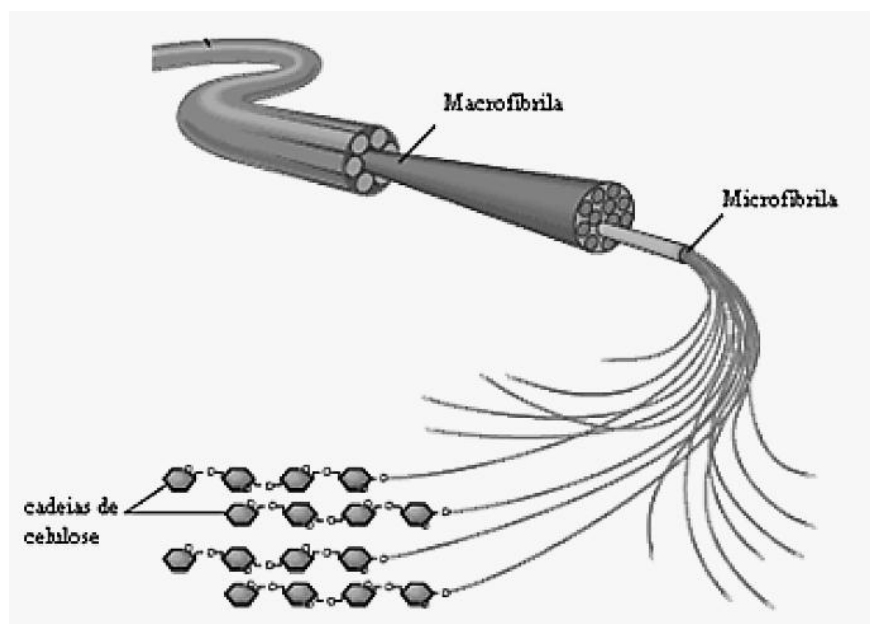
celulose (cristalitos), ligadas por domínios amorfos ou defeitos estruturais (Figura 11d).

Figura 11 - Representação esquemática dos níveis que precedem a formação de uma microfibrila presentes em plantas superiores. (a) seção transversal da estrutura formada pelas 6 cadeias de celulose na subunidade dos complexos específicos terminais. Cada retângulo cinza representa uma cadeia de celulose. (b) seção transversal das fibrilas elementares; (c) seção transversal das microfibrilas de celulose composta de 6 fibrilas elementares; (d) seção lateral das microfibrilas mostrando a configuração em série de regiões cristalinas e amorfas.



Fonte: (Moon *et al.*, 2011).

Figura 12 - Estrutura hierárquica da constituição de uma macrofibrila.



Fonte: (de Mesquita, 2012).

As cadeias de celulose presentes em uma microfibrila são estabilizadas tanto por forças de Van der Waals quanto por pontes de hidrogênio intra e intermoleculares o que possibilita a formação das macrofibrilas (estruturas maiores formadas por microfibrilas), como mostrado na Figura 12. Portanto, as microfibrilas que compõem as fibras, resultantes do arranjo das moléculas de celulose, são constituídas de regiões cristalinas, altamente ordenadas, e amorfas, desordenadas. As regiões cristalinas resultam da ação combinada da biopolimerização e cristalização da celulose comandada por processos enzimáticos. As regiões amorfas são resultados de dois processos: imperfeições de empacotamento das cadeias de celulose localizadas na superfície da nanoestrutura, e o segundo, de maior importância, resultam do término do encadeamento das cadeias de celulose ao longo da direção longitudinal das fibrilas, o que gera regiões amorfas intercaladas com as regiões altamente cristalinas (Eichhorn *et al.*, 2010; Fengel e Wegener, 1989; Oksman e Sain, 2005). Essas são denominadas, por alguns autores, de regiões em que a cristalização ocorreu com defeito (de Mesquita, 2012; Moon *et al.*, 2011).

2.6 POLIMORFOS DA CELULOSE

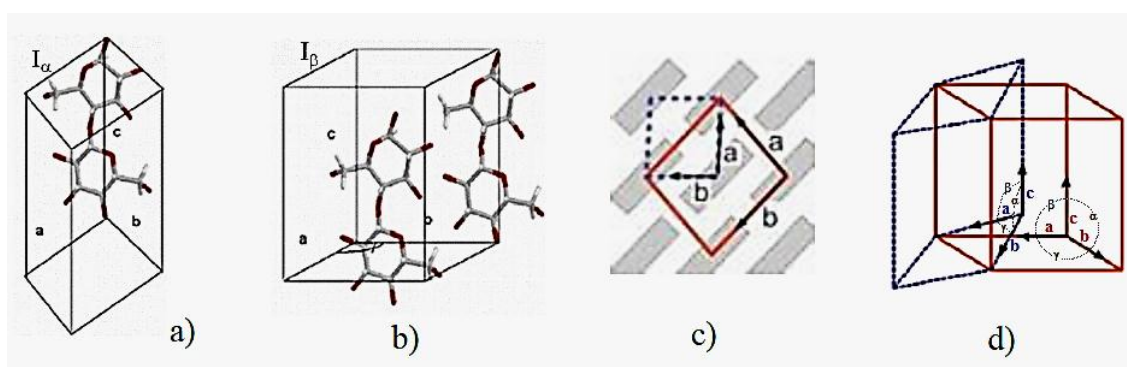
Nas regiões cristalinas existe um arranjo geométrico que se repete nos eixos principais da estrutura cristalina (eixos cristalográficos) para formar o volume total do cristal. Em cristalografia, a esse arranjo geométrico dá-se o nome de cela unitária. A cela unitária tem dimensões bem definidas. No caso da celulose existem mais de uma forma polimórfica, ou seja, não há uma dimensão única para a cela unitária. Seis polimorfos de celulose, I (celulose nativa), II, III_I, III_{II}, IV_I, e IV_{II}, foram identificados.

Estudos de ressonância magnética nuclear de carbono 13 em estado sólido mostraram que as celulosas nativas apresentam duas formas cristalinas distintas, I_α e I_β. O alomorfo I_α possui uma estrutura cristalina triclinica (parâmetros de cela: $a = 6,717 \text{ \AA}$, $b = 5,962 \text{ \AA}$, $c = 10,400 \text{ \AA}$, $\alpha = 118,08^\circ$, $\beta = 114,80^\circ$ e $\gamma = 80,37^\circ$) contendo somente uma cadeia por cela unitária (Figura 13a), sendo a estrutura dominante em celulose proveniente de algas e bactérias. Já a forma I_β, possui estrutura cristalina monoclinica (parâmetros de cela: $a = 7,784 \text{ \AA}$, $b = 8,201 \text{ \AA}$, $c = 10,38 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 96,5^\circ$) com duas cadeias de celulose por cela unitária (Figura 13b). Esta

estrutura é dominante em plantas superiores (alomorfo I_β é o termodinamicamente mais estável). De fato as duas estruturas coexistem em proporções que variam com a fonte (Silva e D'Almeida, 2009; de Mesquita, 2012; Moon *et al.*, 2011).

Dependendo da fonte precursora, as celuloses nativas poderão apresentar diferentes graus de cristalinidade, e proporções dos polimorfos I_α e I_β . Na Tabela 1 algumas características de celuloses de diferentes fontes são mostradas (Silva e D'Almeida, 2009; de Mesquita, 2012).

Figura 13 - Estruturas cristalinas das celuloses nativas. A celulose I_α apresenta uma estrutura cristalina triclínica (a) enquanto a celulose I_β monoclínica (b). (c) Representação esquemática das células unitárias. Em (d) é mostrada a orientação relativa das células unitárias das estruturas I_α (linha seccionada) e I_β (linha sólida).



Fonte: Adaptado de (Moon *et al.*, 2011).

Tabela 1 - Variação do índice de cristalinidade (Crl), e dimensão lateral (d) das microfibrilas de diferentes fontes de celulose nativa.

Fonte de celulose	Crl (%)	d (nm)	I_β (%)
Celulose de algas	> 80	10 - 35	36 – 42
Celulose bacteriana	65 - 79	4 – 7	3 – 27
Algodão	56 - 65	7 -9	--
Rami	44 - 47	3 - 12	--

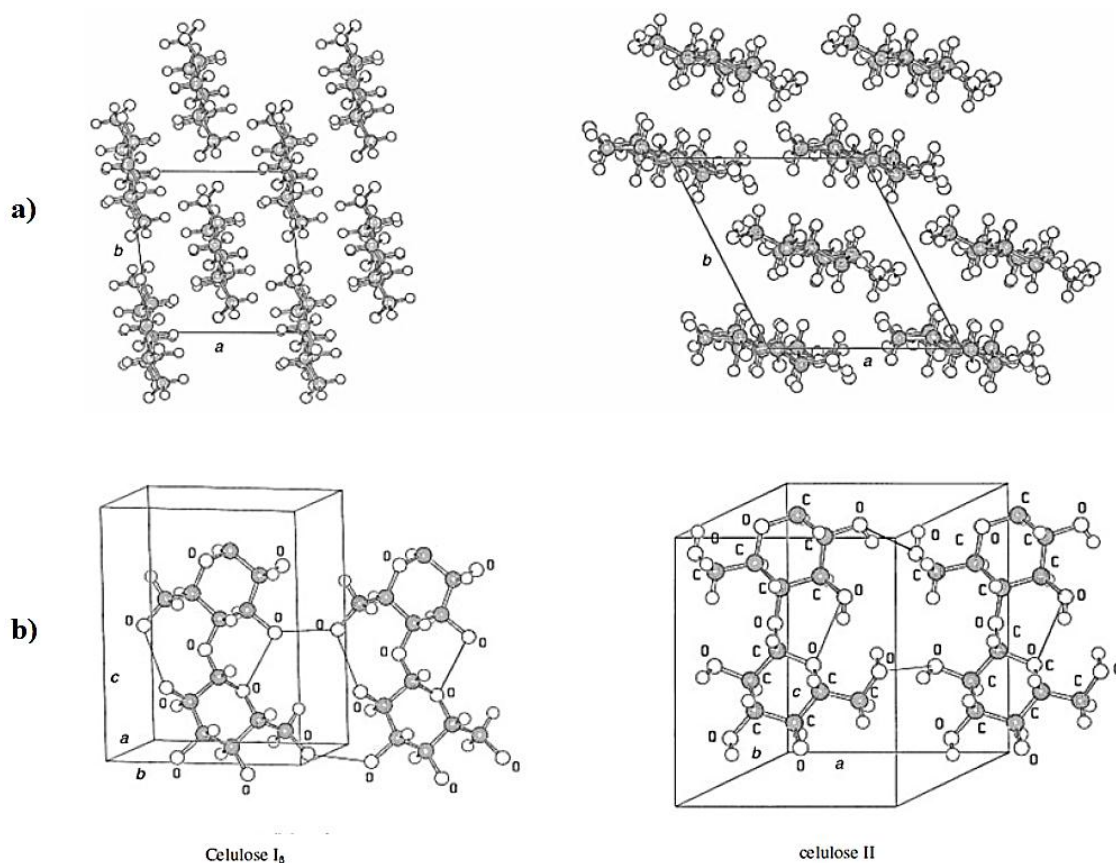
Fonte: Adaptado de (de Mesquita, 2012).

Das outras formas possíveis, a celulose II é a que possui a estrutura mais estável, sendo também a de maior relevância técnica, pois é utilizada para preparar materiais como celofane, rayon e tencel (de Mesquita, 2012). Ela pode ser obtida a

partir da celulose I por tratamento com hidróxido de sódio aquoso (mercerização) ou por dissolução da celulose e posterior precipitação/regeneração (O'Sullivan, 1997).

A celulose II possui orientação antiparalela entre as moléculas (Figura 14), e um sistema onde as ligações de hidrogênio estão modificadas (Figura 15).

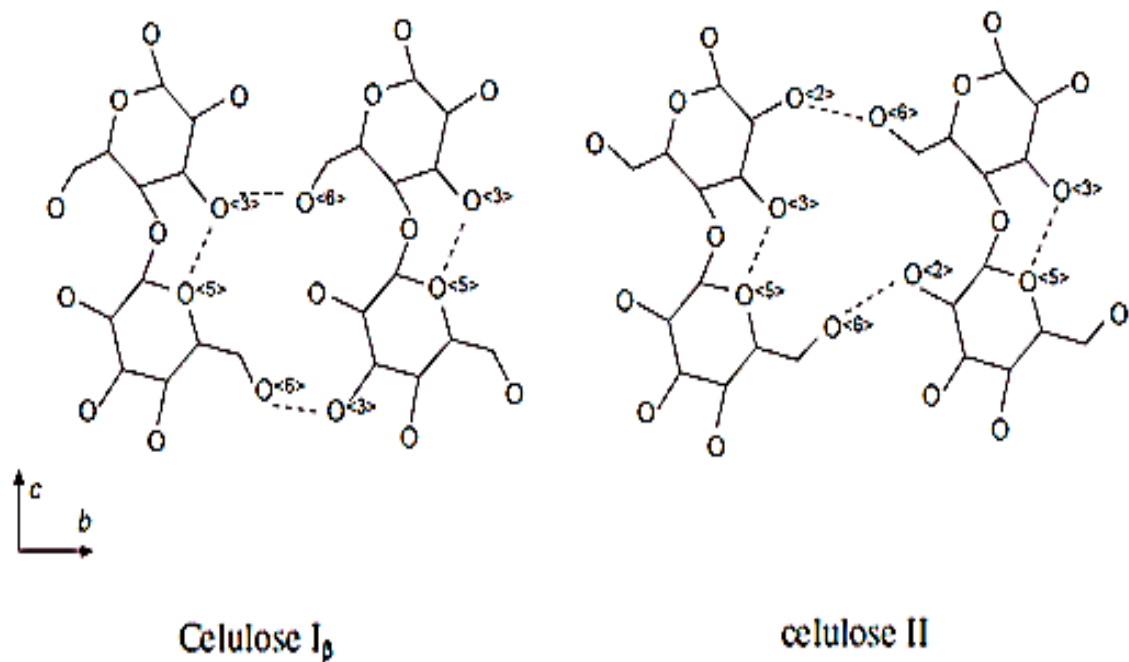
Figura 14 - Estrutura cristalina da celulose I_β e II (a) projeção da cela unitária dos cristais ao longo do plano a – b; (b) projeção da cela unitária paralela ao plano 100 (celulose I_β) e ao plano 010 (celulose II).



Fonte: (Klemm *et al.*, 2005).

Ambas as estruturas observadas na figura 15 apresentam ligações de hidrogênio intra-cadeias dominantes na posição O3-H....O5. Estas ligações de hidrogênio dão à celulose a rigidez e linearidade da cadeia. A grande diferença entre a celulose I e II surge em relação às ligações de hidrogênio inter-cadeias. Na Figura 15 observa-se que a celulose I apresenta predominantemente as ligações de hidrogênio em relação à posição O6-H....O3 e na celulose II o conjunto dominante se refere a posição O6-H....O2. Este fato tem influência direta na estrutura do retículo cristalino como pode ser observado na Figura 14 (de Souza, 2009).

Figura 15 - Distinção entre celulose I_β e II a partir do padrão de ligações de hidrogênio.

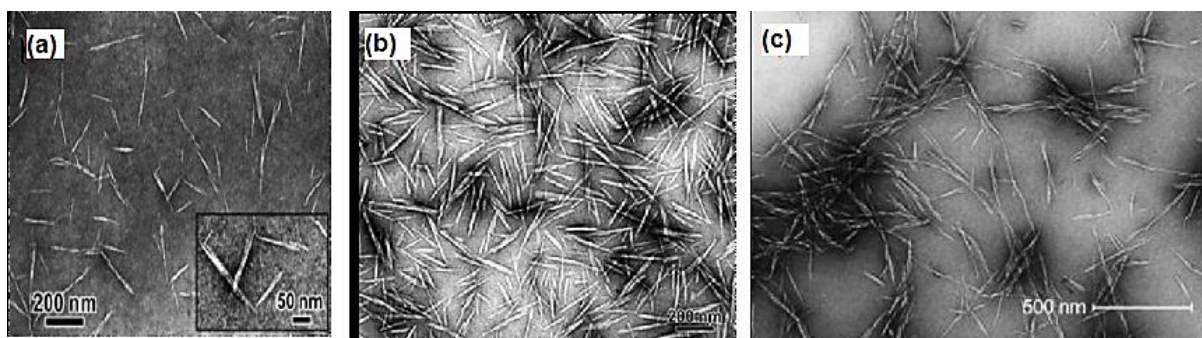


Fonte: (O'Sullivan, 1997).

2.7 NANOCRISTAIS DE CELULOSE (CN)

Os NC são monocristais altamente perfeito de dimensões nanométricas, formados pela porção cristalina da celulose, constituídos de longas fibras de alta resistência mecânica, que recebem o nome de whiskers (bigodes de gato) (Hao *et al.*, 2005). Na literatura, existem termos diferentes para denominar essas nanopartículas, por exemplo, nanowhiskers de celulose, whiskers de celulose, cristalitos de celulose, cristais de celulose, nanocristais de celulose, celulose nanocristalina, monocristais de celulose e microcristais de celulose (Lima e Borsali, 2004; Peng *et al.*, 2011; Samir *et al.*, 2005; Shi *et al.*, 2011; Silva e D'Almeida, 2009). A Figura 16 mostra algumas imagens de microscopia de transmissão eletrônica dessas nanopartículas, onde podemos observar estruturas em forma de agulhas.

Figura 16 - Imagens de microscopia de transmissão eletrônica obtidas para CN preparados a partir de diferentes fontes de celulose: (a) Celulose microcristalina (Elazzouzi-Hafraoui *et al.*, 2008), (b) Rami (Habibi, *et al.*, 2008), (c) Sisal (Siqueira *et al.*, 2009).



Além de excelentes propriedades mecânicas (módulo de elasticidade= 150 GPa), outras propriedades apresentadas pelos NC os colocam no foco dos estudos de vários pesquisadores como uma material de destaque na produção de nanocompósitos. Dentre as características dos NC podemos destacar: a enorme área superficial específica (estimada em várias centenas de $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$), alta razão de aspecto (comprimento/diâmetro) e a capacidade de agir como um reforço significativo à baixos níveis de carga (Dufresne, 2003; Štuncová *et al.*, 2005). Outras vantagens atraentes dos CN são a baixa densidade (cerca de $1,566 \text{ g.cm}^{-3}$), natureza não abrasiva (menor desgaste dos equipamentos envolvidos em seu processamento), caráter não-tóxico, biocompatibilidade e biodegradabilidade. Além disso, os CN provêm de fontes naturais renováveis que são muito abundantes, portanto de baixo custo, não é necessário sintetizá-los, suas dimensões nanométricas permitem a produção de filmes nanocompósitos com excelente transmitância de luz visível e são facilmente modificados quimicamente (a estrutura molecular dos CN têm uma superfície reativa composta de grupos hidroxila laterais, que facilitam a enxertia de espécies químicas para atingir propriedades de superfície diferentes) (Flauzino Neto *et al.*, 2013; Lahiji *et al.*, 2010; Li *et al.*, 2009; Liu *et al.*, 2010; Moon *et al.*, 2011; Peng *et al.*, 2011; Samir *et al.*, 2005; Silvério *et al.*, 2013). Como desvantagens, podem ser citadas a elevada hidrofiliabilidade e a baixa estabilidade térmica ($\sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$), o que limita a temperatura de processamento junto a algumas matrizes termoplásticas. O balanço entre as vantagens e desvantagens dessas nanoestruturas tem sido estudado e diversas publicações evidenciam a potencialidade dos CN na melhoria das propriedades mecânicas de matrizes poliméricas (Moreira, 2010).

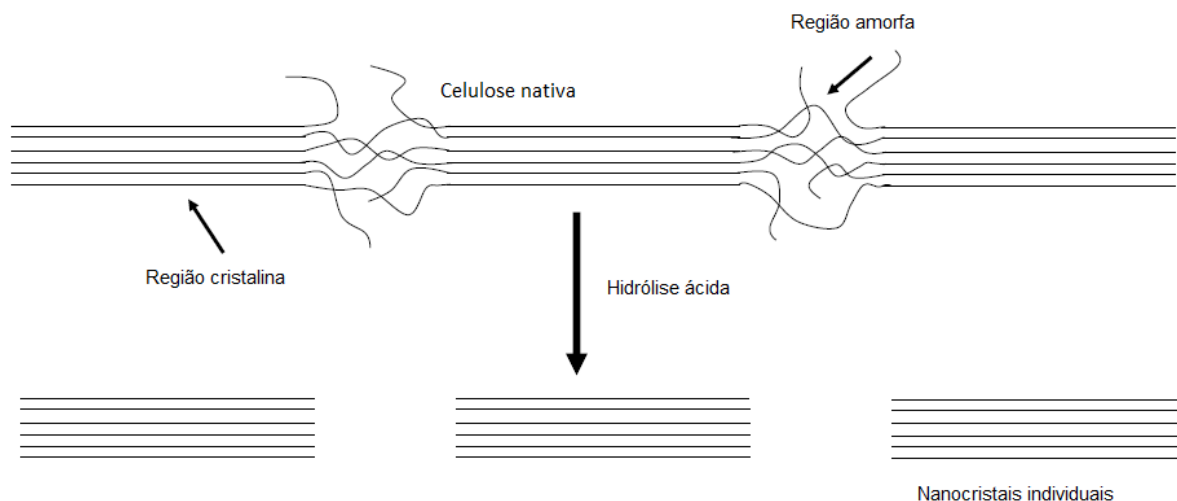
A estrutura e as propriedades, em particular as dimensões geométricas dos CN (comprimento e diâmetro), dependem principalmente de dois fatores: (i) da biossíntese das microfibrilas de celulose, a qual é dependente da fonte de celulose original, e (ii) do processo de extração dos CN a partir das microfibrilas de celulose, que inclui todos os pré-tratamentos, desintegração ou processos de desconstrução (Moon *et al.*, 2011; Peng *et al.*, 2011; Samir *et al.*, 2005).

Atualmente a preparação dos NC pode ser feita através de diversos métodos, cada um deles resultando NC com características próprias, podendo assim variar em comprimento ou carga superficial, por exemplo. Estes métodos incluem hidrólise ácida (Bondeson *et al.*, 2006; Habibi *et al.*, 2006), hidrólise assistida por ultrassom (Filson e Dawson-Andoh, 2009; Li *et al.*, 2011), hidrólise enzimática (George *et al.*, 2011; Hayashi *et al.*, 2005; Satyamurthy *et al.*, 2011), dissolução em N,N-dimetilacetamida/cloreto de lítio (Oksman *et al.*, 2006) e dissolução em líquidos iônicos (Man *et al.*, 2011). O método mais utilizado para obtenção de CN tem sido a hidrólise ácida, principalmente com ácidos fortes como o sulfúrico e o clorídrico (Bondeson *et al.*, 2006; Peng *et al.*, 2011). Para isto algumas etapas devem ser seguidas, sendo inicialmente realizado um pré-tratamento da fibra vegetal através do branqueamento ou mercerização desta, para que ocorra o inchamento das fibras facilitando o ataque do ácido, que é a próxima etapa, seguindo-se pela centrifugação, diálise, podendo chegar à filtração da suspensão obtida (Silva *et al.*, 2009).

O processo de hidrólise ácida destrói os domínios amorfos e desordenados da celulose preservando a parte cristalina da mesma, permitindo assim a obtenção de cristais singulares e bem definidos. A concentração de ácido utilizada normalmente varia entre 55% e 65% (m/m) (Habibi *et al.*, 2010; Hubbe *et al.*, 2008; Kalia *et al.*, 2011; Moon *et al.*, 2011). Este evento é suportado pelo fato de que as regiões cristalinas da celulose são insolúveis em ácidos nas condições em que os mesmos são empregados, ou seja, é devido à inacessibilidade do ácido por causa da alta organização das moléculas de celulose na sua nanoestrutura. Em contrapartida, a desorganização natural das moléculas de celulose nas regiões amorfas promove a acessibilidade do ácido e, subsequentemente, a hidrólise de cadeias de celulose presentes nessas regiões. Enfim, este procedimento está simplesmente baseado na cinética de hidrólise mais rápida apresentada pelas regiões amorfas da celulose em comparação com os domínios cristalinos, como

exemplificado na Figura 17 (Habibi *et al.*, 2010; Peng *et al.*, 2011; Silva e D'Almeida, 2009; Teixeira *et al.*, 2011).

Figura 17 - Esquema mostrando que as regiões amorfas das fibrilas de celulose são cineticamente mais favoráveis à hidrólise ácida.



Fonte: (Hemraz, 2012).

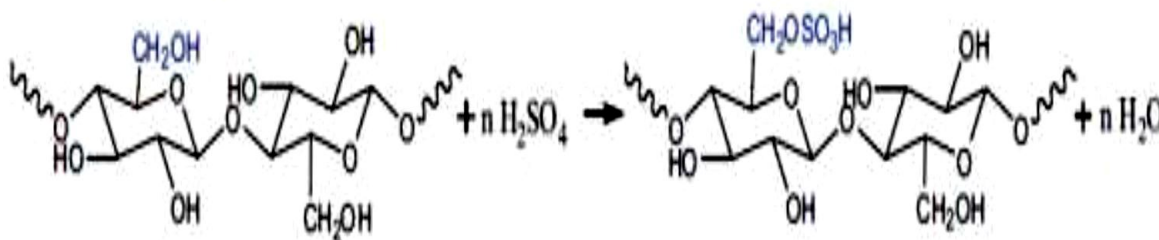
O tempo de hidrólise é uma variável muito importante no processo de extração dos NC, podendo afetar a morfologia dessas nanopartículas e vem sendo estudada por vários pesquisadores. Dong e colaboradores verificaram que o aumento no tempo de hidrólise da celulose de algodão, utilizando ácido sulfúrico, provocou uma diminuição no comprimento dos CN e um aumento na carga superficial dessas partículas, em decorrência da extensão do processo de sulfonação (Dong *et al.*, 1998). Beck-Candanedo e colaboradores verificaram que CN de celulose de madeira ficavam mais curtos, porém com menor polidispersão, quando submetidos a um período maior de hidrólise ácida (Beck-Candanedo *et al.*, 2005).

A dispersão dos NC tem uma ligação direta com o tipo de ácido utilizado durante a hidrólise ácida (Samir *et al.*, 2004). CN preparados com ácido sulfúrico resultam em suspensões aquosas mais estáveis do que CN preparados com ácido clorídrico, por apresentarem repulsão eletrostática causada pela presença de grupos sulfato na superfície dos CN, como mostrado na Figura 18. A carga da superfície é um importante parâmetro que controla as interações entre os CN e se reflete no comportamento reológico das suspensões (Beck-Candanedo *et al.*, 2005). Van den Berg e colaboradores utilizaram ácido sulfúrico e ácido clorídrico 3N para isolar CN

de tunicados (Van den Berg *et al.*, 2007). Com ácido sulfúrico, os pesquisadores obtiveram nanopartículas com cargas na superfície, enquanto que com ácido clorídrico isso não foi observado. Sabe-se que a dispersão dos CN em água requer a existência de repulsão eletrostática, comumente obtida pela introdução dos grupos sulfato no tratamento com ácido sulfúrico. Entretanto, a utilização de solventes próticos, como o *m*-cresol e o ácido fórmico, permitiu uma boa dispersão dos CN isolados de tunicados, mesmo aqueles que não apresentaram carga superficial (Rosa, 2012).

Devido à presença de cargas superficiais negativas, resultantes do processo de hidrólise ácida, as suspensões de NC podem apresentar características birrefringentes. Isso ocorre porque a partir de uma concentração crítica os NC se auto-organizam, formando uma fase líquido cristalina nemática quiral ou colestérica. (Dong *et al.*, 1996; Marchessault *et al.*, 1959; Revol *et al.*, 1994).

Figura 18 - Representação da inserção do grupo sulfato proveniente da hidrólise com H_2SO_4 na cadeia de celulose.



Fonte: (Li e Ragauskas, 2011)

Já os CN isolados por hidrólise com ácido clorídrico não formam suspensões estáveis, mas os mesmos são termicamente mais estáveis, devido à ausência de grupos sulfato na superfície da celulose, cuja presença pode interferir no processo de degradação da celulose (Roman e Winter, 2004). A combinação de ácido sulfúrico e clorídrico pode ser usada para a obtenção de CN estáveis e mais resistentes também termicamente. No entanto, é relatado na literatura que a combinação entre ácido sulfúrico, clorídrico e ultrassonificação pode gerar CN com morfologia esférica, o que pode estar associado a uma maior interação do ácido com a celulose, facilitada pela ultrassonificação, o que permite que a hidrólise também ocorra no interior da estrutura celulosica (Wang *et al.*, 2007).

Juntamente com cristalinidade, a razão de aspecto (L/D) dos CN é um parâmetro importantíssimo que tem uma influência notável sobre a capacidade de

reforço da nanopartícula quando incorporada em uma matriz polimérica. Algumas publicações mostraram que assim como a cristalinidade, uma grande razão de aspecto confere maior capacidade de reforço mecânico em matrizes poliméricas (Dufresne, 2003; Eichhorn *et al.*, 2010; Martínez-Sanz *et al.*, 2011; Silvério *et al.*, 2013; Štuncová *et al.*, 2005). Portanto, as condições de hidrólise ácida devem ser cuidadosamente estudadas e controladas de modo a obter um material com a morfologia desejada.

Tanto a morfologia quanto as propriedades dos CN influenciam sua ação como agente de reforço, sendo essas propriedades dependentes da fonte original de celulose, do processo de extração e seus parâmetros. Assim, o desenvolvimento de CN, que compreende o isolamento e as análises adicionais de caracterização dos CN, a partir de diferentes fontes de celulose é necessário e bastante relevante para a eficiente comparação e exploração destes recursos (Chen *et al.*, 2011; Flauzino Neto *et al.*, 2013; Silvério *et al.*, 2013). As características geométricas de CN (como comprimento, diâmetro, e razão de aspecto) obtidos de algumas fontes a partir de diferentes condições de hidrólise ácida estão expressas na Tabela 2.

Os polissacarídeos são compostos de baixa toxicidade, sendo muito utilizados em revestimento de carreadores de fármacos (Durán *et al.*, 2012). CN obtidos por hidrólise em ácido sulfúrico foram submetidos a testes toxicológicos e mostraram ser atóxicos para uma diversidade de células. O uso de CN como carreadores de agentes terapêuticos tem sido explorado e os resultados indicam que esses materiais podem contribuir para um avanço na nanomedicina (Catchmarkk *et al.*, 2011). Também foi relatado que CN foram capazes de se ligar ionicamente a antibióticos solúveis em água, de maneira que a velocidade de liberação das drogas pôde ser controlada por meio de uso de surfactantes. Esses materiais mostraram eficiência ao se ligarem em agentes anticâncer, apresentando liberação controlada, bem como penetração eficiente nas células cancerígenas (Nobussa *et al.*, 2009).

Tabela 2. Características geométricas de nanoestruturas obtidas de várias fontes de celulose a partir de diferentes condições de hidrólise ácida: comprimento (L), diâmetro (D) e razão de aspecto (L/D).

FONTE	CONDIÇÃO	(L) nm	(D) nm	(L/D)	REFERÊNCIA
Algodão	H ₂ SO ₄ , 45-72 °C, 30 min	100-300	—	—	(Elazzouzi-Hafraoui <i>et al.</i> , 2008)
Casca de soja	H ₂ SO ₄ , 40 °C, 30 min	122,7	2,77	44	(Flauzino Neto <i>et al.</i> , 2013)
Cascas de galhos de amoeira	H ₂ SO ₄ , 60 °C, 30 min	—	20-40	—	(Li <i>et al.</i> , 2009)
Fibra de sisal	H ₂ SO ₄ , 50 °C, 40 min	215	5	43	(Oksman e Sain, 2006)
Bagaço de mandioca	H ₂ SO ₄ , 60 °C, 40 min	1150	15	76	(Pasquini <i>et al.</i> , 2010)
Celulose microfibrilada	H ₂ SO ₄ , 44 °C, 130 min	200	5	40	(Petersson <i>et al.</i> , 2007)
Celulose bacteriana	H ₂ SO ₄ , 40-104 °C, 1-3h	200 a vários microns	—	—	(Roman e Winter, 2004)
Fibra da casca de banana	Ácido acético/ácido nítrico, 120 °C, 15 min	—	5	—	(Zulluaga <i>et al.</i> , 2007)

Além de sua aplicação majoritária como agente de reforço em nanocompósitos, os NC apresentam potenciais aplicações em diversos campos tecnológicos, tais como: embalagens, tintas, revestimentos, cosméticos, filmes antimicrobianos, filmes transparentes, displays flexíveis, implantes biomédicos, produtos farmacêuticos, entrega de droga, têxteis, indústria aeroespacial, indústria automotiva, materiais de construção, moldes para componentes eletônicos, membranas de separação, baterias, supercapacitores, polímeros eletroativos, e muitos outros (Moon *et al.*, 2011; Peng *et al.*, 2011; Podsiadlo *et al.*, 2005; Silvério *et al.*, 2013). Dois exemplos de aplicações específicas dos CN são: (1) solidificação de cristais líquidos para aplicações ópticas, por exemplo, papel de segurança, e (2) o uso dos CN como agentes de reforço mecânico para filmes finos de eletrólitos poliméricos para aplicações em baterias de lítio (Moon *et al.*, 2011; Podsiadlo *et al.*, 2005).

Várias fontes vegetais diferentes têm sido utilizadas para o isolamento dos NC, tais como polpa de madeira, cânhamo, curauá, madeira de eucalipto, algodão, polpa reciclada, sisal, celulose microcristalina, amoreira, rami, grama, polpa de

acácia, fibra de casca de coco, polpa de beterraba doce, capim dourado, *Luffa cylindrica* e ráquis de bananeira (Beck-Candanedo *et al.*, 2005; Cao *et al.*, 2008; Correa *et al.*, 2010; de Mesquita *et al.*, 2010; Dong *et al.*, 1998; Filson *et al.*, 2009; Kvien *et al.*, 2005; Li *et al.*, 2009; Lu *et al.*, 2006; Pandey *et al.*, 2008; Pu *et al.*, 2007; Rosa *et al.*, 2010; Samir *et al.*, 2004; Siqueira *et al.*, 2010a; Siqueira *et al.*, 2010b; Teodoro *et al.*, 2011; Zuluaga *et al.*, 2007), e a partir de fontes animais, tais como tunicados (Berg *et al.*, 2007) e muitos outros. Porém, existem apenas algumas publicações que descrevem o isolamento de CN a partir de resíduos da indústria agrícola, tais como casca de soja (Flauzino Neto *et al.*, 2013), sabugo de milho (Silvério *et al.*, 2013), casca de arroz (Rosa *et al.*, 2012) e casca de gergelim (Purkait *et al.*, 2011).

Nesse trabalho os NC serão extraídos a partir da folha do abacaxi, que é um resíduo agrícola gerado durante a colheita da safra anual do abacaxi e ainda não explorado para esse fim pela comunidade científica, sendo em seguida feitas as caracterizações e os estudos de suas propriedades.

3 OBJETIVOS

Esse trabalho objetiva:

- Fazer a purificação da PL para obter as folhas de abacaxi tratadas (TPL);
- Fazer a extração dos CN a partir da TPL;
- Analisar as características dos CN no que diz respeito à:
 - Composição química;
 - Índice de cristalinidade;
 - Estabilidade térmica;
 - Teor de umidade;
 - Teor de cinzas;
 - Morfologia;
 - Análise elementar;
- Agregar valor a esse resíduo agrícola.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 MATERIAIS E MÉTODOS

A PL utilizada neste estudo foi obtida a partir de resíduos após a colheita do abacaxizeiro na fazenda São Mateus (Comendador Gomes, Minas Gerais, Brasil). As espécies de plantas utilizadas foi *Ananas Comosus* pertencente à família Bromeliaceae. Os outros reagentes utilizados neste estudo foram: ácido sulfúrico (95,0-98,0% em peso, Vetec, PA.), hidróxido de sódio (Vetec), hidróxido de potássio (Vetec), clorito de sódio (NaClO_2 , grau técnico, 80%, Sigma-Aldrich), ácido acético glacial (Synth), e membrana de celulose (D9402, Sigma-Aldrich).

4.2 PURIFICAÇÃO DA PL

A PL bruta foi moída num moinho. Depois disso, a PL foi tratada com uma solução aquosa de hidróxido de sódio a 2% (m/m) durante 4 horas a 100 °C, sob agitação mecânica. Em seguida foram lavadas várias vezes com água destilada até que o álcali fosse completamente removido, e finalmente secou-se a 50 °C durante 12 horas numa estufa de ar circulante. Após este tratamento, o material foi branqueado com uma solução constituída por partes iguais (v:v) de tampão de acetato (27 g de NaOH e 75 mL de ácido acético glacial, diluído para 1 L de água destilada) e clorito de sódio aquoso (1,7% em peso de NaClO_2 em água). Este tratamento de branqueamento foi realizado a 80 °C durante 4 horas. O material branqueado foi lavado repetidamente com água destilada até o pH do material se tornar neutro e em seguida secou-se a 50 °C durante 12 horas em uma estufa de ar circulante. O conteúdo de material (PL) ao longo destes tratamentos químicos foi de cerca de 4-6% (m/m). O material resultante, após a purificação foi a folha de abacaxi tratada (TPL). O processo de branqueamento utilizado foi adaptado de outros autores (de Rodriguez *et al.*, 2006; Siqueira *et al.*, 2010a; Flauzino Neto *et al.*, 2013; Silvério *et al.*, 2013).

4.3 ISOLAMENTO DOS NANOCRISTAIS DE CELULOSE

Depois que o tratamento químico foi completado, a TPL foi moída com um moinho e, em seguida, utilizada para a extração de CN por hidrólise ácida. A hidrólise foi realizada a 45 °C durante 5, 30 e 60 minutos, sob agitação vigorosa e constante. Para cada grama de TPL foi utilizado 20 mL de H₂SO₄ (9,17 M). Imediatamente após a hidrólise, a suspensão foi diluída 10 vezes com água fria para interromper a reação de hidrólise, e centrifugada duas vezes durante 10 minutos a 7000 rpm para remover o excesso de ácido. O precipitado foi então dialisado com água para remover os resíduos de H₂SO₄, sais e açúcares solúveis, até que o pH se iguale ao da água utilizada - 6,5 - (~ 4 dias) fosse alcançado. Subsequentemente, a suspensão dos CN resultante do processo de diálise foi ultrassonificada durante 10 minutos e armazenada no refrigerador a 4°C. Algumas gotas de clorofórmio foram adicionadas à suspensão dos CN para evitar qualquer crescimento bacteriano. Os nanocristais de celulose de folha de abacaxi foram rotulados CNPL₅, CNPL₃₀ ou CNPL₆₀, dependendo do tempo de extração.

4.4 CARACTERIZAÇÕES E MEDIDAS

4.4.1 ANÁLISE DE BIRREFRINGÊNCIA

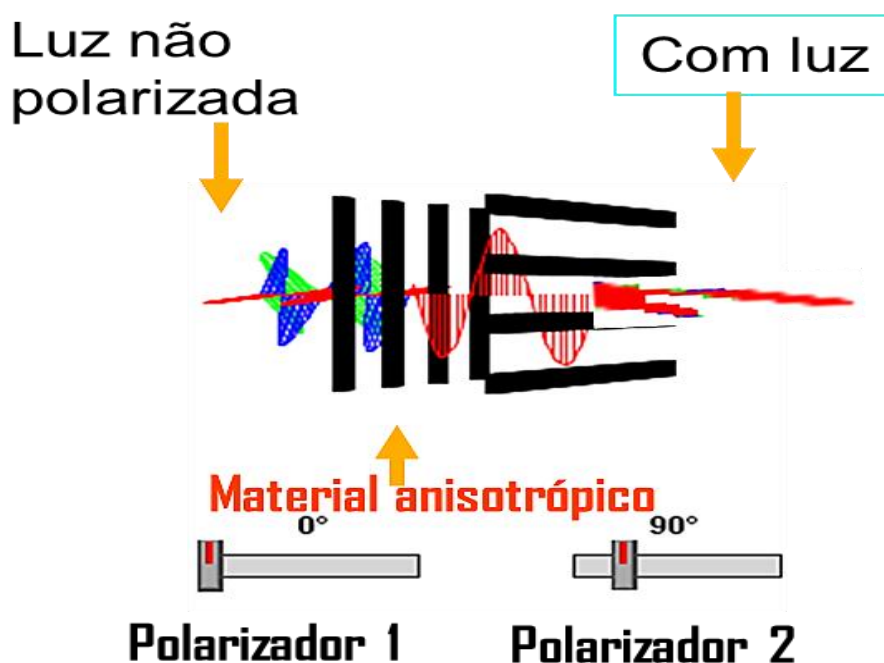
A birrefringência é uma propriedade apresentada por certos cristais transparentes anisotrópicos que têm como propriedade decompor a luz em dois raios de polarização cruzada. Esta dupla refração é devida ao facto de o cristal possuir uma direção particular (eixo de birrefringência) em que o índice n_o , dito ordinário, é diferente do índice nas direções perpendiculares n_e , dito extraordinário. O raio extraordinário é polarizado no plano que contém o eixo de birrefringência e o raio ordinário perpendicularmente ao eixo.

Como a birrefringência é o resultado da anisotropia do material, é possível induzir anisotropia e consequentemente birrefringência por stress, campo elétrico, campo magnético, fluxo de estruturas com orientação preferencial dentro de um líquido, etc..

Alíquotas das suspensões dos CN a mesma concentração ($7 \cdot 10^{-3}$ g.mL⁻¹) foram colocados em recipientes de vidro, e, em seguida, estes frascos foram

colocados em frente de uma fonte de luz polarizada e fotografados com uma câmara equipada com um filtro de luz polarizada ao ser agitado com o auxílio de um agitador magnético. Na Figura 19 temos a representação esquemática para a obtenção do fenômeno da birrefringência ou dupla refração, sendo que o material anisotrópico, conseguido nesse experimento através da agitação das suspensões dos CN é colocada entre os dois polarizadores.

Figura 19 – Representação esquemática para se conseguir analisar a birrefringência das suspensões dos CN através de polarizadores cruzados.



Fonte: (Centro de Ciências da Saúde, 2013)

4.4.2 ANÁLISE GRAVIMÉTRICA

Os rendimentos da hidrólise foram calculados em triplicata por secagem de alíquotas das suspensões dos CN com um volume conhecido, a 105 °C durante 12 horas numa estufa de ar circulante. Para o cálculo do rendimento levou-se em conta a massa seca inicial da TPL utilizada no processo de hidrólise para a produção dos CN e a massa final dos CN.

4.4.3 COMPOSIÇÃO QUÍMICA

4.4.3.1 DETERMINAÇÃO DE TEOR DE EXTRATIVOS EM CICLOEXANO /ETANOL

Aproximadamente 5,0g (precisão de 0,001) de amostra foram submetidas a uma extração em um extrator Soxhlet utilizando-se 150 ml de uma mistura de cicloexano/etanol (1:1, v/v) por um período de 50 horas em triplicata, conforme norma Tappi T204 cm-97 modificada. Determinou-se o conteúdo de extrativos com base na diferença em massa da amostra seca antes e após o processo de extração da seguinte forma:

$$\text{Teor de extrativos (\%)} = \frac{m_a - m_b}{m_a} \times 100 \quad \text{eq. 01}$$

Onde:

m_a = massa (g) da amostra seca antes da extração;

m_b = massa (g) da amostra seca após a extração.

4.4.3.2 DETERMINAÇÃO DE TEOR DE EXTRATIVOS EM ÁGUA QUENTE

Cerca de 5,0g (precisão de 0,001) de amostra foram submetidas a uma extração em um extrator Soxhlet utilizando-se 150 ml de água destilada por um período de 50 horas em triplicata, conforme norma Tappi T204 cm-97 modificada. O teor de extrativos solúveis em água quente foi determinado com base na diferença em massa da amostra seca antes e depois do processo de extração de conforme a equação abaixo:

$$\text{Teor de extrativos (\%)} = \frac{m_a - m_b}{m_a} \times 100 \quad \text{eq. 02}$$

Onde:

m_a = massa (g) da amostra seca antes da extração;

m_b = massa (g) da amostra seca após a extração.

4.4.3.3 TEOR DE UMIDADE

O teor de umidade foi determinado pelo método da estufa de acordo com a norma TAPPI T264 OM-88 modificada em triplicata. Uma massa de aproximadamente $2 \pm 0,01$ g de amostra foi colocada em cadinho previamente seco e tarado. Este conjunto foi condicionado em estufa a 105 ± 3 °C por 2 horas, resfriado em dessecador até temperatura ambiente e pesado. Logo em seguida, o conjunto foi colocado na estufa por mais 1 hora a 105 ± 3 °C e foram repetidos os procedimentos de arrefecimento e pesagem até se atingir massa constante (quando as pesagens sucessivas não diferiram por mais de 0,002 g). Assim o teor de umidade foi calculado como a diferença percentual entre a massa de amostra inicial e a massa de amostra depois do processo de secagem.

4.4.3.4 TEOR DE CINZAS

A determinação do teor de cinzas foi realizada de acordo com norma TAPPI T211 OM-93 modificada em triplicata. Em um cadinho de porcelana previamente seco e tarado, foi colocada uma massa de aproximadamente 1 g de amostra e o conjunto foi condicionado à temperatura de 800°C em mufla por 2 h. Em seguida o sistema (cadinho + amostra calcinada) foi resfriado em dessecador até temperatura ambiente e pesado. O conteúdo de cinzas foi determinado considerando a percentagem de massa do resíduo (amostra após a calcinação) com relação à massa inicial de amostra seca.

4.4.3.5 TEOR DE LIGNINA KLASON INSOLÚVEL

A determinação do teor de lignina Klason insolúvel foi realizada seguindo a norma TAPPI T13M-54 modificada em triplicata. Uma massa de aproximadamente $1 \pm 0,01$ g de amostra seca foi colocada em almofariz com 15,0 mL de solução de ácido sulfúrico 72% (m/m) ($d = 1,6389 \text{ g.mL}^{-1}$), macerada exaustivamente e deixada em repouso por 2 horas a temperatura ambiente (contadas a partir da adição de ácido a amostra). Após esse tempo, a mistura foi transferida para um balão redondo de 1 L, diluída com água destilada para a concentração de ácido sulfúrico de 3% (m/m) (adição de água até que a solução tenha um volume total de 575 mL) e

aquecida em refluxo por 4 h. Em seguida, filtrou-se a lignina insolúvel em funil de vidro sinterizado nº4, previamente seco e tarado. Coletou-se o filtrado para análise posterior de lignina Klason solúvel. O funil com a lignina insolúvel foi seco em estufa a 105 ± 3 °C por 12 horas, resfriado em dessecador até temperatura ambiente e pesado (em uma balança com precisão de 0,0001g). O conteúdo de lignina insolúvel foi calculado como a percentagem da massa de lignina insolúvel em relação à massa inicial de amostra seca.

4.4.3.6 TEOR DE LIGNINA KLASON SOLÚVEL

A quantidade de lignina solubilizada em meio ácido foi quantificada por meio da espectroscopia na região do ultravioleta de acordo com a norma TAPPI T13M-54 modificada em triplicata. As soluções para as análises foram preparadas tomando o filtrado da etapa anterior e diluindo-o com água até a concentração final de 0,05 mol.L⁻¹ de ácido sulfúrico. Uma solução de referência de concentração de 0,05 mol.L⁻¹ foi preparada, a partir do ácido sulfúrico 72%. Foram feitas medidas de absorbância do filtrado nos comprimentos de onda de 215 e 280 nm. A concentração (g.L⁻¹) de lignina Klason solúvel foi calculada pela equação 3:

$$C \text{ (g/L)} = [(4,53 A_{215}) - A_{280}] 300 \quad \text{eq. (3)}$$

Em que:

- C (g.L⁻¹) = concentração de lignina Klason solúvel em meio ácido.
- A₂₁₅ = valor da absorbância a 215 nm.
- A₂₈₀ = valor da absorbância a 280 nm.

A equação 3 aplica os mesmos princípios da lei de Lambert-Beer. Os dois valores de absorbância refletem a necessidade de se fazer uma correção para os compostos de furfural gerados durante a hidrólise, que interferem na medição da lignina solúvel. A absorbância em 280 nm é, na verdade, uma correção para os compostos de furfural enquanto que a absorbância em 215 nm é uma medida da concentração de lignina solúvel. Portanto, a equação 3 é resultante da resolução simultânea de duas equações:

$$A_{280} = 0,68 C_D + 18 C_L \quad \text{eq. (4)}$$

$$A_{215} = 0,15 C_D + 70 C_L \quad \text{eq. (5)}$$

Onde:

- A_{280} = valor da absorvância a 280 nm.
- A_{215} = valor da absorvância a 215 nm.
- C_D = concentração dos carboidratos (g.L^{-1})
- C_L = concentração da lignina solúvel (g.L^{-1})

Os valores 0,68 e 0,15 são as absortividades molares dos produtos de degradação dos carboidratos em 280 e 215 nm, respectivamente, e os valores 18 e 70 são absortividades molares da lignina solúvel em 280 e 215nm, respectivamente.

4.4.3.7 OBTENÇÃO DA HOLOCELULOSE

A holocelulose é o produto resultante da extração da lignina e é constituída por celulose e hemiceluloses. Este processo de deslignificação utiliza o clorito de sódio e está baseado na reação entre lignina e ClO_2 , ClO^- , produtos estes formados em reações redox de ClO_2^- em meio ácido segundo a equação (6).



O procedimento para obtenção da holocelulose foi realizado pelo método do clorito ácido (ClO_2^-) como descrito por Browning (Browning, 1967) em triplicata. Uma massa de 5 g de amostra seca foi colocada em um erlenmeyer de 250 mL com 100 mL de água destilada. O erlenmeyer foi colocado em banho-maria, a 75 °C e a ele foram adicionados 2,0 mL de ácido acético e 3,0 g de clorito de sódio, nesta ordem, tampando o erlenmeyer para não ocorrer à perda do gás produzido na reação. Após 1 hora, adicionou-se novamente 2,0 mL de ácido acético e 3,0 g de clorito de sódio. Esse processo foi repetido por mais duas vezes. A mistura foi então resfriada a 10 °C, filtrada em funil de vidro sinterizado nº2, previamente seco e tarado, e lavada com água destilada a 5°C até que o resíduo fibroso apresentasse coloração esbranquiçada e o pH do eluído fosse igual ao da água utilizada na lavagem. Em

seguida, o funil com o resíduo fibroso foi seco em estufa a 105 ± 3 °C por 6 horas, resfriado em dessecador e pesado para se quantificar o rendimento da holocelulose.

4.4.3.8 TEOR DE α -CELULOSE

A celulose distingue-se analiticamente das hemiceluloses, pois sua solubilidade depende da concentração das soluções alcalinas aquosas. A extração sucessiva da holocelulose (preparada pelo método do clorito ácido) com hidróxido de potássio 5 e 24 % resulta em valores que, somados, representam a fração de hemiceluloses, logo o resíduo fibroso após as duas extrações é designado α -celulose (Browning, 1967). Em triplicata, transferiu-se 3,0 g de holocelulose seca para um erlenmeyer de 250 mL, adicionou-se 100 mL de solução de KOH (5%) e fez-se uma atmosfera inerte pelo borbulhamento de gás nitrogênio, durante os cinco minutos iniciais da extração para evitar a oxidação da celulose. O erlenmeyer foi vedado e mantido em agitação constante por 2 horas. A mistura foi então filtrada em funil de vidro sinterizado n° 2, lavada com 50 mL de solução de KOH (5%) e em seguida com 100 mL de água destilada. O resíduo fibroso retido no funil foi transferido novamente para o Erlenmeyer de 250 mL. O mesmo procedimento de extração foi repetido utilizando solução de KOH (24 %). Para lavagem do resíduo fibroso retido no funil, utilizou-se 25 mL de solução de KOH (24%), 50 mL de água destilada, 25 mL de ácido acético (10%) e 100 mL de água destilada, respectivamente. Após a extração dos componentes solúveis em soluções aquosas de hidróxido de potássio, o resíduo fibroso foi lavado com água destilada até que o filtrado apresentasse pH neutro. O resíduo foi então lavado com 50 mL de acetona, seco a 105 ± 3 °C por 6 horas, e pesado. O conteúdo de α -celulose foi determinado como a percentagem da massa de resíduo em relação a massa inicial de amostra seca, levando em conta o rendimento calculado na obtenção da holocelulose.

4.4.3.9 TEOR DE HEMICELULOSES

O conteúdo de hemiceluloses foi determinado em triplicata como a percentagem da diferença entre os teores de holocelulose e α -celulose em relação à massa inicial de amostra seca, levando em conta a o rendimento calculado na obtenção da holocelulose.

4.4.4 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Um espectrofotômetro de infravermelho Shimadzu IRPrestige-21 foi utilizado para obter os espectros de FTIR para a PL, TPL, CNPL₅, CNPL₃₀ e CNPL₆₀. O método do disco de KBr (pastilhas ultrafinas) foi utilizado para se obter os espectros de FTIR. As amostras foram moídas e misturadas com KBr (proporção amostra/KBr, de 1/100) para preparar as pastilhas. Os experimentos foram realizados na faixa de 500-4000 cm⁻¹, com uma resolução de 4 cm⁻¹ e um total de 32 varreduras por cada amostra.

4.4.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X da PL, TPL, CNPL₅, CNPL₃₀ e CNPL₆₀ foram obtidos à temperatura ambiente dentro de uma variação de 2θ de 5 a 40° e uma velocidade de varredura de 2°min⁻¹. O equipamento utilizado foi um difratômetro Shimadzu XRD-6000 LabX, operando a uma potência de 40 kV com uma corrente de 30 mA e radiação Kα do Cu (1,5406 Å). Antes de realizar as análises de DRX, todas as amostras foram secas a 50 °C durante 12 horas em uma estufa de ar circulante. O índice de cristalinidade (Crl) do material foi determinado pelo Método de Segal (Segal, 1959), através da Equação (7):

$$Crl = [(I_{002} - I_{am}) / I_{002}] \times 100 \quad \text{eq. (7)}$$

Nesta equação, Crl expressa o índice de cristalinidade, I_{002} é a intensidade do plano de difração 002 em $2\theta = 23^\circ$, e I_{am} é a intensidade de difração em $2\theta = 18^\circ$. I_{002} representa ambas as regiões cristalinas e amorfas, enquanto I_{am} representa apenas a parte amorfa.

4.4.6 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

As medidas de AFM foram realizadas com equipamento Shimadzu SPM-9600 para avaliar a morfologia do CNPL₅, CNPL₃₀ e CNPL₆₀. Uma gota de uma suspensão aquosa diluída de nanocristais foi depositada sobre uma superfície de mica

recentemente clivada e seca ao ar. As imagens de AFM foram obtidas à temperatura ambiente no modo dinâmico, com uma taxa de varredura de 1 Hz e usando pontas de Si, com um raio de curvatura inferior a 10 nm e uma constante da mola de 42 N.m⁻¹. As dimensões dos nanocristais foram determinados usando o programa VectorScan (programa para Shimadzu SPM-9600). Para eliminar o efeito de raio de ponta em medidas de largura, medimos as alturas dos nanocristais, que não estão sujeitos a artefatos de ampliação de picos, e assumiu-se que os nanocristais sejam de forma cilíndrica (Beck-Candanedo *et al.*, 2005). Setenta e cinco nanocristais foram aleatoriamente selecionados para determinar a média de comprimento, largura e razão de aspecto. Para cada nanocristal, uma medida do comprimento e duas medidas do diâmetro foram executadas e a razão de aspecto foi calculada.

4.4.7 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A estabilidade térmica da PL, TPL, CNPL₅, CNPL₃₀ e CNPL₆₀ foram avaliadas utilizando o equipamento Shimadzu DTG-60H. As condições de análise foram as seguintes: atmosfera de nitrogênio com fluxo de 30 mL.min⁻¹, taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, intervalo de temperatura de 25 a 600 ° C, massa da amostra de 5 a 7 mg e cadinho de alumínio.

4.4.8 ANÁLISE ELEMENTAR

A análise elementar foi realizada para determinar o teor de enxofre antes e depois das hidrólises utilizando o equipamento de análise elementar da Perkin Elmer - Analyzer 2400-CHNS/O.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 PURIFICAÇÃO, COMPOSIÇÃO QUÍMICA E AVALIAÇÃO DOS ESPECTROS DE FTIR

Conforme descrito anteriormente, no processo de purificação da PL, um tratamento alcalino diluído foi realizado para remover a lignina e outros constituintes, tais como hemiceluloses, ceras, pectinas, proteínas, sais minerais solúveis, sílica e cinzas; e também um processo de branqueamento foi aplicado para remover os resíduos de lignina resultantes do tratamento alcalino (Dufresne *et al.*, 1997, Flauzino Neto *et al.*, 2013.; Sheltami *et al.*, 2012). O rendimento do processo de purificação foi de 40% (massa seca), sendo este um resultado dentro do esperado quando se compara o rendimento da purificação de outros resíduos agrícolas, tais como o sabugo de milho 41% (Silvério *et al.*, 2013) e a casca de soja 46% (Flauzino Neto *et al.*, 2013). A Figura 20 mostra o aspecto físico da PL antes da purificação até sua moagem (a, b e c) e após a purificação na Figura 20d (TPL). Visualmente, a cor branca do material, após a purificação indica que uma grande parte dos componentes não celulósicos foram removidos. A Tabela 3 mostra a composição química da PL e TPL, tomando os valores em base seca.

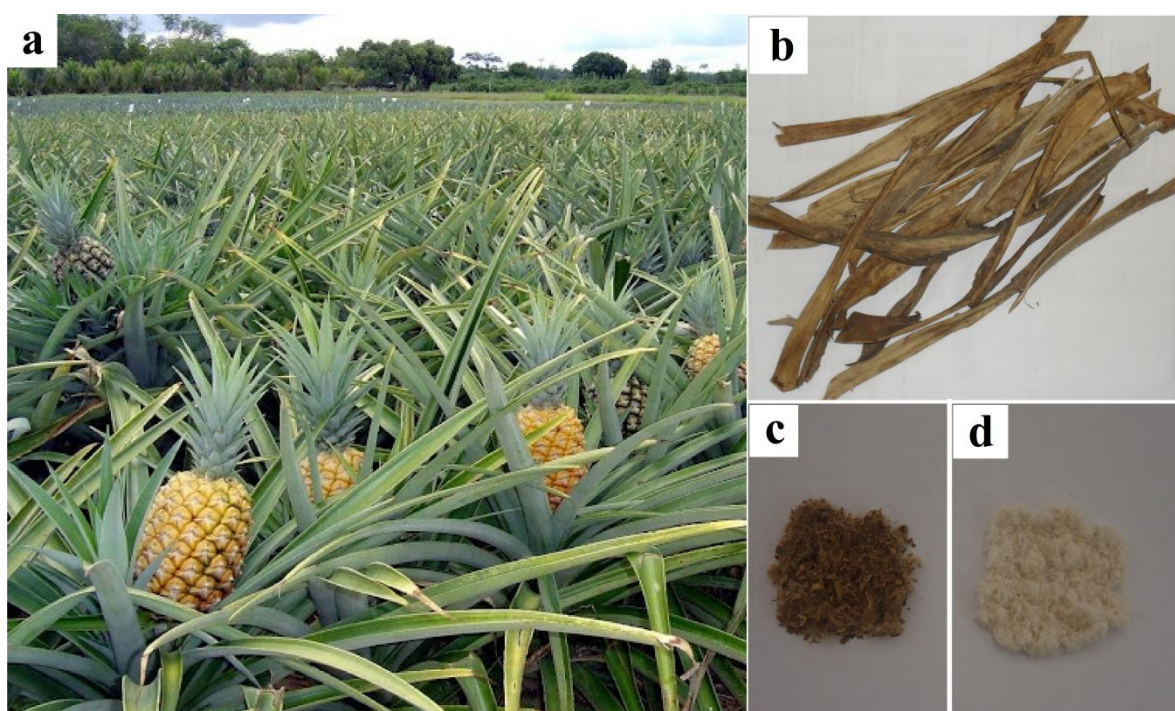
Tabela 3 – Composição química

	Celulose (%)	Hemiceluloses (%)	Lignina (%)	Extrativos (%)	Cinzas (%)
PL	37,93 ± 3,8	23,9 ± 2,0	27,53 ± 1,94	13,46 ± 0,65	2,85 ± 0,24
TPL	74,5 ± 4,2	20,4 ± 2,6	8,72 ± 1,63	-	2,28 ± 0,11

Verificou-se que a percentagem de consumo de massa dos componentes principais da PL, devido ao processo de purificação foi de 21,5, 65,9 e 87,4% para celulose, hemiceluloses e lignina, respectivamente. A perda de massa de celulose durante o processo de purificação pode ser relacionado a dois fatores: (i) a quebra de cadeias de celulose durante as etapas de tratamento alcalino e de branqueamento e (ii) a perda de material inerente a vários processos de filtragem e transferência de massa (Flauzino Neto *et al.*, 2013).

Levando-se em conta que a purificação foi realizada para remover os componenetes não celulósicos e principalmente lignina, que atua como um aglutinante ácido natural, impedindo a hidrólise, o processo de purificação atingiu o seu objetivo, porque a composição da TPL é adequada para a extração de nanocristais de celulose, ou seja, baixo conteúdo de lignina e alto conteúdo de celulose, quando comparado com o material de partida (PL).

Figura 20 – Fotografias de (a) cultura do abacaxi, (b) folhas de abacaxi sem tratamento (PL), (c) folhas de abacaxi moídas (PL), e (d) folhas de abacaxi tratadas (TPL).



Fonte: Roni Marcos dos Santos

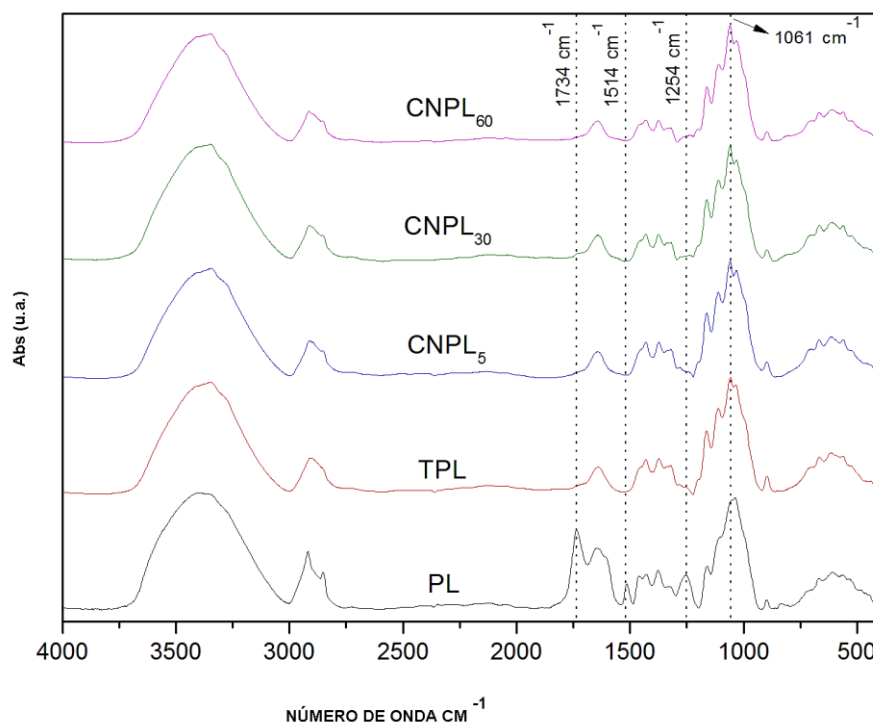
A Figura 21 mostra os espectros de FTIR do PL, TPL, CNPL₅, CNPL₃₀ e CNPL₆₀. O proeminente pico 1734 cm^{-1} no espectro da PL é atribuído aos grupos carbonila (C=O) de éster acetila e urônico das hemiceluloses ou do grupo carboxílico dos ácidos ferúlico e p-cumárico da lignina e/ou hemiceluloses (Kejun *et al.*, 2011; Sun *et al.*, 2005.). No mesmo espectro, o pico a 1514 cm^{-1} está associado com a vibração C=C do anel aromático da lignina (Kejun *et al.*, 2011; Sun *et al.*, 2005; Vargas *et al.*, 2011.; Xiao *et al.*, 2001), e a banda próximo a 1254 cm^{-1} corresponde a deformação assimétrica axial de =C-O-C, que é frequentemente observada quando =C-O-, por exemplo, estão presentes em éter, éster, e grupos fenólicos (Siqueira *et al.*, 2010b). Comparando os dados mostrados nos espectros FTIR para

PL e TPL, pode-se notar que a ausência de um pico a 1734 cm^{-1} , 1514 cm^{-1} e 1254 cm^{-1} no espectro de TPL é devido à remoção significativa de hemiceluloses, lignina e principalmente, pelo processo de purificação (tratamentos alcalino e branqueamento).

Analisando o espectro da PL, observa-se um pico em 1642 cm^{-1} , o qual está associado com a água adsorvida. Para os espectros da TPL até CNPL₆₀, podemos verificar uma redução na intensidade do pico em 1642 cm^{-1} devido a remoção parcial das hemiceluloses, resultante dos tratamentos químicos para purificação.

O pico em 1061 cm^{-1} e 896 cm^{-1} é atribuído ao estiramento C-O e a vibração de deformação angular no plano C-H da celulose (Alemdar e Sain, 2008). O pequeno aumento no pico para a TPL em relação a PL é um indicativo que a TPL têm maior teor de celulose. Semelhante comportamento foi observado quando se compara os espectros de TPL com CNPL₅, CNPL₃₀ e CNPL₆₀. Este pico apareceu em todos os espectros e as diferenças apresentadas sugerem que as amostras CNPL₅, CNPL₃₀ e CNPL₆₀ têm um teor muito elevado de celulose.

Figura 21 – Espectros de FTIR de PL, TPL, CNPL₅, CNPL₃₀ e CNPL₆₀.



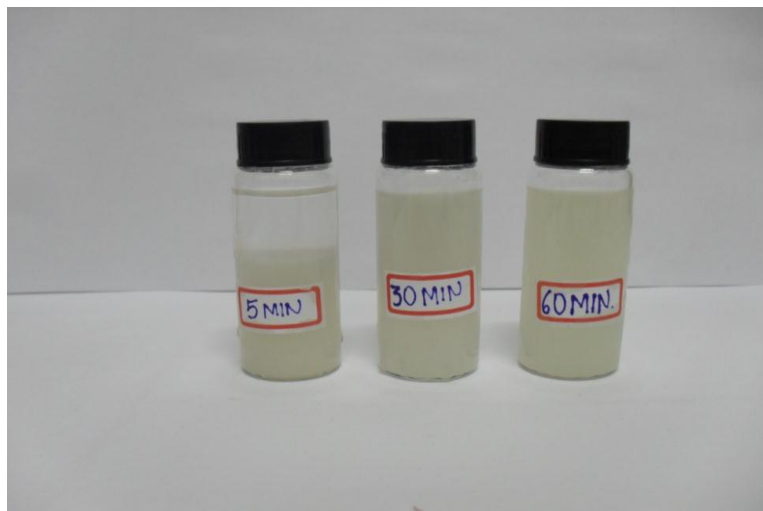
5.2 ISOLAMENTO DOS NANOCRISTAIS, ANÁLISE GRAVIMÉTRICA E BIRREFRINGÊNCIA

Os rendimentos do CNPL, no que diz respeito à quantidade inicial de fibras secas TPL, para CNPL₅, CNPL₃₀ e CNPL₆₀ foram de 77, 65 e 55% em massa, respectivamente, estes valores são consistentes com os dados da literatura (Silvério *et al.*, 2013; Teixeira *et al.*, 2011; Teixeira *et al.*, 2010).

Entre os vários métodos para a preparação de CN, a hidrólise ácida é a mais conhecida e amplamente utilizada (Peng *et al.*, 2011). Esse processo quebra as partes desordenadas e amorfas da celulose, liberando cristais individuais e bem definidos. Assim, este processo é baseado na cinética de hidrólise mais rápida nas regiões amorfas, em comparação com as cristalinas (Habibi *et al.*, 2010; Peng *et al.*, 2011; Teixeira *et al.*, 2011).

Durante o processo de hidrólise com ácido sulfúrico, grupos sulfato são introduzidos sobre a superfície dos CN por esterificação dos grupos hidroxila da celulose. Este permite uma estabilização aniônica por forças repulsivas, levando à obtenção de dispersões aquosas estáveis de CN (Beck-Candanedo *et al.*, 2005; Lima e Borsali, 2004; Silva e D'Almeida, 2009). Além disso, sabe-se que um aumento no tempo de extração resulta em maior teor de sulfato nos CN (Flauzino Neto *et al.*, 2013; Roman e Winter, 2004). Apenas os tempos de hidrólise de 30 e 60 minutos levaram a suspensões aquosas estáveis (como mostrado na Figura 22). A suspensão obtida com 5 minutos de hidrólise tende a agregar depois de algumas horas (tal como visto na Figura 22), provavelmente esta aglomeração das partículas está relacionada com o maior tamanho e a pequena quantidade de cargas superficiais destas partículas.

Figura 22 – Suspensões coloidais resultantes para CNPL₅, CNPL₃₀ e CNPL₆₀.



Fonte: Roni Marcos dos Santos

A birrefringência foi utilizada para confirmar a presença de nanocristais isolados numa suspensão e é considerada por alguns autores como um critério de boa dispersibilidade em uma suspensão (Silva e D'Ameida, 2009; Silvério *et al.*, 2013). Esta birrefringência é resultado de duas origens: (1) uma anisotropia estrutural de forma da celulose e (2) um fluxo anisotrópico resultante do alinhamento dos nanocristais sob fluxo, geralmente operado antes da observação. A Figura 23 mostra uma birrefringência de diferentes suspensões de celulose em água, o que indica que os CN foram isolados em todas as três condições de preparação. A birrefringência foi um pouco mais fraca para a suspensão CNPL₅ em comparação com as suspensões CNPL₃₀ e CNPL₆₀. É possível que o tempo de hidrólise de 5 minutos não tenha sido suficiente para separar CN únicos a partir das fibras TPL tão eficazmente quanto os outros tempos de hidrólise e, portanto, o fenômeno de birrefringência é pouco observado (Oksman *et al.*, 2011).

Figura 23 – Fotografia das suspensões aquosas de CNPL₅, CNPL₃₀ e CNPL₆₀ observados entre polarizadores cruzados mostrando a formação de domínios birrefringentes.



Fonte: Roni Marcos dos Santos

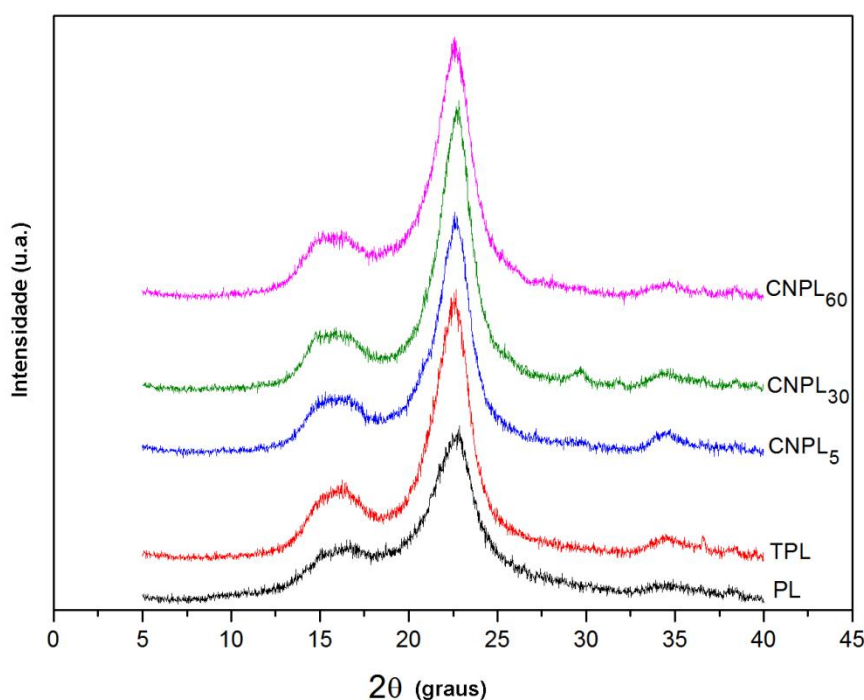
5.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

Os difratogramas da PL, TPL, CNPL₅, CNPL₃₀ e CNPL₆₀ são mostrados na Figura 24. Estes padrões são típicos dos materiais semicristalinos com um halo amorfo amplo e picos cristalinos. Em todos os perfis dos difratogramas (Figura 25), há uma predominância de celulose do tipo I, verificado pela presença de picos em $2\theta = 15^\circ$ (plano 101), 17° (plano de $10\bar{1}$), 21° (plano 021), 23° (plano 002) e 34° (plano 004) (Borysiak e Garbarczyk, 2003; Flauzino Neto *et al.*, 2013).

Os Crl determinados foram de cerca de 73,8, 83,3, 85,0, 87,3 e 83,5% para a PL, TPL, CNPL₅, CNPL₃₀ e CNPL₆₀, respectivamente. O maior valor do Crl da TPL em comparação com PL pode ser bem compreendida pela redução e remoção de compostos não celulósicos amorfos induzidos pelos tratamentos alcalino e de branqueamento realizados no processo de purificação. O aumento no valor do Crl para CNPL₅ em relação a TPL foi também observado, devido à remoção parcial dos domínios para-cristalinos ou amorfos durante a hidrólise ácida. Um comportamento

semelhante foi observado na comparação entre os padrões de difração das amostras CNPL₅ e CNPL₃₀

Figura 24 – Difratogramas de raios-X da PL, TPL e dos CNPL₅, CNPL₃₀ e CNPL₆₀.



A amostra de CNPL₆₀ apresentou um decréscimo de cristalinidade em relação à de CNPL₃₀, o que sugere que o tempo de extração de 60 minutos foi severo o suficiente para remover não apenas a fase amorfa, mas também para destruir uma parte das regiões cristalinas da celulose. Um efeito semelhante de tempo de hidrólise em excesso foi observado por alguns autores para nanocristais de celulose de fibras de bagaço de cana e fibras de casca de ervilha (Chen *et al.*, 2009; Teixeira *et al.*, 2011), embora as estruturas de bastonetes foram mantidas, apoiada pelas imagens de AFM.

5.4 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

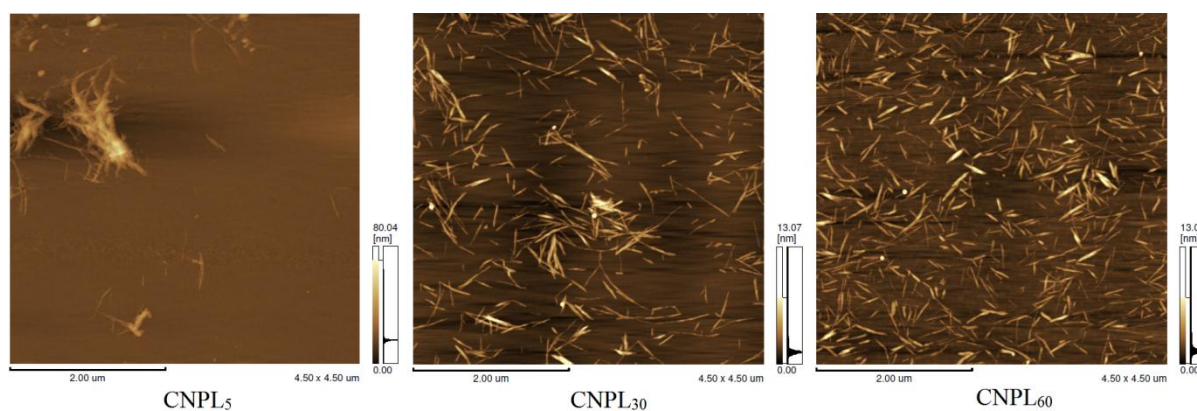
Uma análise morfológica precisa dos CN é essencial não só para os promotores de processos da fabricação dos CN, mas também para os desenvolvedores de aplicações funcionais para essas partículas. Desta forma, as

medições topográficas de AFM foram realizadas a fim de se ter uma caracterização exata das dimensões dos cristalitos individuais.

Determinar as dimensões exatas dos CN é complicado devido às limitações específicas dos diferentes métodos analíticos possíveis de serem utilizados para este fim. No caso da AFM, a ampliação da ponta/amostra representa a principal limitação, resultando em uma superestimação das dimensões dos CN. Uma vez que os CN são assumidos como sendo de forma cilíndrica, a altura dos CN foi considerada como sendo equivalente ao diâmetro, para compensar a ampliação da imagem devido à convolução da ponta e da partícula (Beck-Candanedo *et al.*, 2005; Flauzino Neto *et al.*, 2013; Kvien *et al.*, 2005). No entanto, o efeito de alargamento da ponta provoca um erro nas medidas de comprimento, mas isso é inevitável (Beck-Candanedo *et al.*, 2005).

A Figura 25 mostra imagens de AFM de CNPL₅, CNPL₃₀ e CNPL₆₀. Para as amostras CNPL₃₀ e CNPL₆₀, as imagens de AFM apresentaram nanopartículas inteiramente em forma de agulhas, confirmando que a extração dos CN das folhas de abacaxi foi bem sucedida. No entanto, as imagens de AFM da amostra de CNPL₅ mostraram fibras de tamanho micro e algumas nanopartículas em forma de agulha. Portanto, está claro que as condições de hidrólise empregadas para esta amostra (CNPL₅) não foram suficientes para isolar completamente CN a partir de fibras TPL. Isto está de acordo com a birrefringência fraca e a aglomeração das partículas observada para a suspensão desta amostra (CNPL₅).

Figura 25 - Imagens de AFM dos CNPL₅, CNPL₃₀ e CNPL₆₀.



A Figura 26 e 27 mostram os histogramas do comprimento (L), do diâmetro (D) e da razão de aspecto (L/D) de CNPL₃₀ e CNPL₆₀, respectivamente, obtidos por

várias imagens de AFM, como descrito anteriormente. Os valores médios do diâmetro, comprimento e razão de aspecto são apresentados na Tabela 4.

O aumento do tempo de extração resultou em um comprimento ligeiramente mais curto para CNPL₆₀ quando comparado com CNPL₃₀. Isto era esperado, uma vez que um longo tempo de extração (60 minutos), destruiu parcialmente áreas dos domínios cristalinos, como foi verificado por análise de DRX. Um efeito semelhante do tempo de hidrólise em relação ao comprimento dos CN foi observado para os CN de sabugo de milho (Silvério *et al.*, 2013).

Ao estudar os histogramas (Figuras 26 e 27) está claro que o aumento do tempo de hidrólise resultou numa redução da dimensão das partículas, mas diferenças significativas não puderam ser detectadas entre as larguras de CNPL₃₀ e CNPL₆₀, quando o desvio padrão de cada valor foi considerado.

Figura 26 - Histogramas do comprimento (L), diâmetro (D) e razão de aspecto (L/D) dos CNPL₃₀ obtidos através de imagens de AFM.

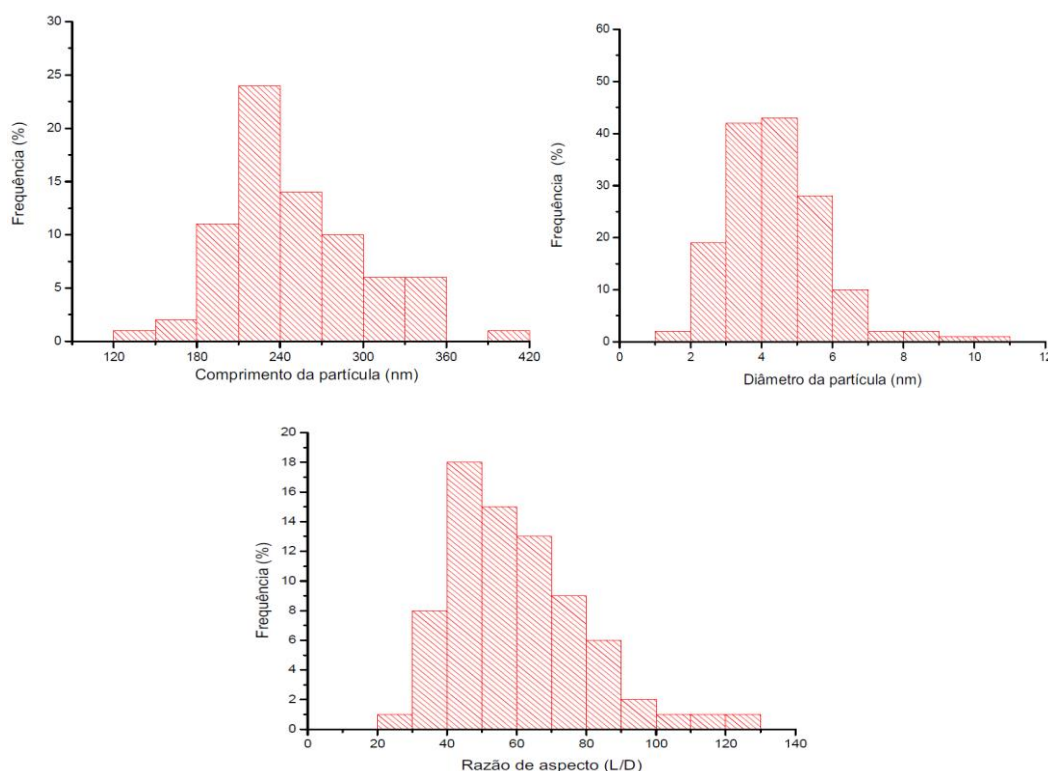


Figura 27 - Histogramas do comprimento (L), diâmetro (D) e razão de aspecto (L/D) dos CNPL₆₀ obtidos através de imagens de AFM.

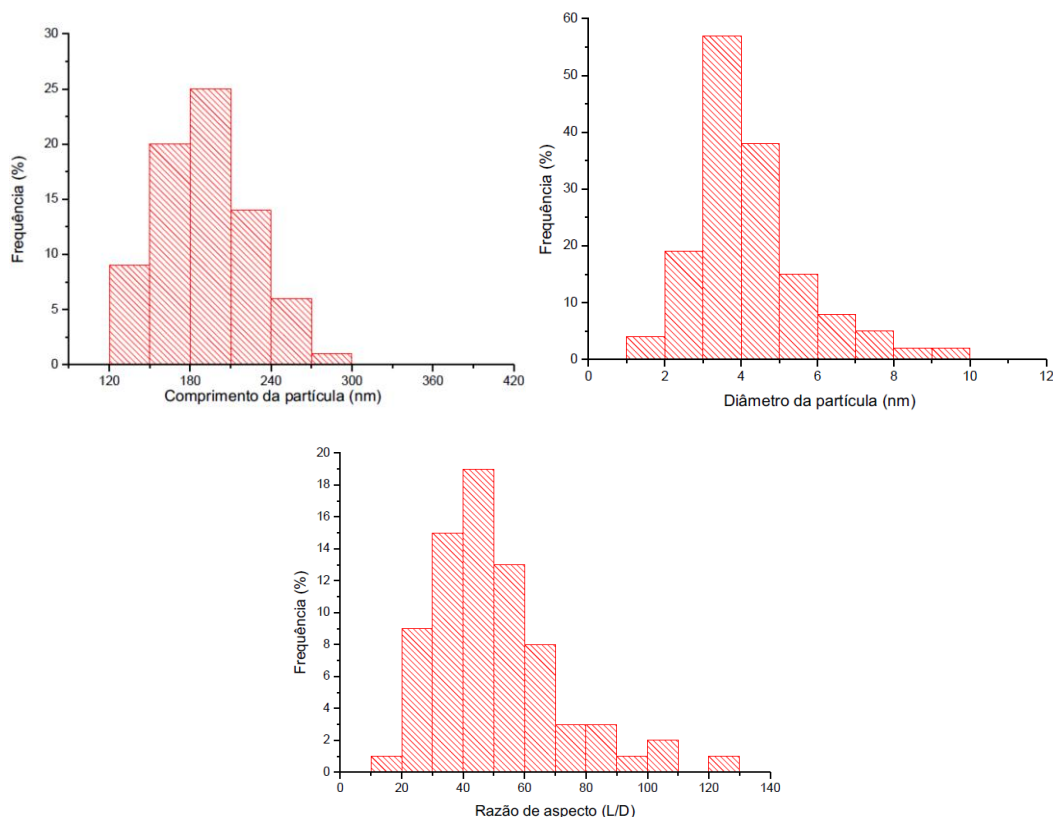


Tabela 4 – Comprimento (L), diâmetro (D), razão de aspecto (L/D), dos CNPL₃₀ e CNPL₆₀ obtidos por imagens de AFM.

	Comprimento (nm)	Diâmetro (nm)	Razão de aspecto
CNPL ₃₀	249,7±51,5	4,45±1,41	60,1±19,5
CNPL ₆₀	190,2±36,5	4,18±1,44	50,4±20,7

Como consequência das condições de preparação dos nanocristais, uma diminuição na razão de aspecto (L/D) de CNPL₆₀ quando comparado com CNPL₃₀ foi observada. Isto sugere que CNPL₃₀ pode dar um melhor efeito de reforço que CNPL₆₀ nos mesmos níveis de carga de reforço em nanocompósitos (Eichhorn *et al.*, 2010). Nanocristais de celulose extraídos de diferentes fontes lignocelulósicas apresentaram razão de aspecto de 45 para CN da palha de trigo, 45 para CN da madeira, 64 para CN do bagaço de cana (Ramires e Dufresne, 2011) e 31 para CN do eucalipto (Van den Berg *et al.*, 2007). Os valores de razão de aspecto (60,1 e 50,4) obtidos para os CNPL₃₀ e CNPL₆₀ isolados neste trabalho, são próximos dos maiores valores já descritos na literatura e, portanto, estas partículas têm um grande

potencial para serem utilizadas como agentes de reforço em nanocompósitos (Kalia *et al.*, 2011; Silvério *et al.*, 2013).

Os resultados da investigação morfológica por AFM são consistentes com outros relatos na literatura, em que CN foram extraídos de diferentes fontes (Bai *et al.*, 2009; Beck-Candanedo *et al.*, 2005; de Rodriguez *et al.*, 2006; Elazzouzi-Hafraoui *et al.*, 2008; Kvien *et al.*, 2005; Rosa *et al.*, 2010; Siqueira *et al.*, 2010a; Teixeira *et al.*, 2011).

5.5 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

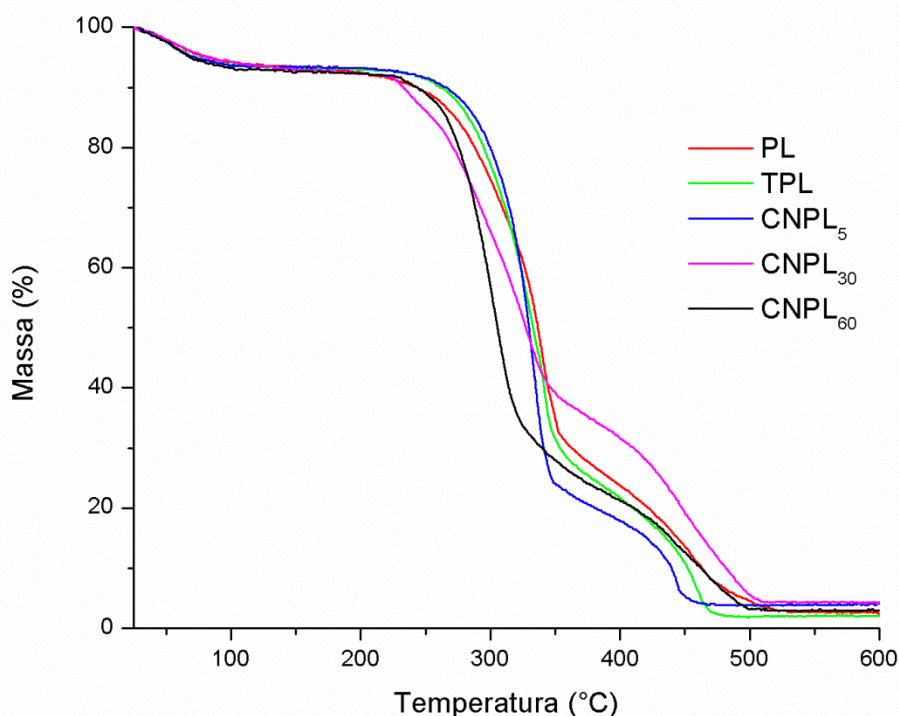
Atualmente, a principal aplicação dos CN é como agente de reforço na área de nanocompósitos, e as temperaturas típicas de processamento para materiais termoplásticos elevam-se acima de 200°C, portanto, a estabilidade térmica destes cristais é um fator essencial para que eles sejam usados como materiais de reforço eficazes (Roman e Winter, 2004). Os resultados de análise termogravimétrica (TG) da PL, TPL, CNPL₅, CNPL₃₀ e CNPL₆₀ são mostrados na Figura 28.

Em todos os casos, uma pequena perda de massa foi observada na faixa de 25-150 °C, devido à evaporação da umidade dos materiais (cerca de 7%). As temperaturas de degradação iniciais foram encontrados em cerca de 216, 244, 245, 225 e 220 °C para o PL, TPL, CNPL₅, CNPL₃₀ e CNPL₆₀, respectivamente.

A temperatura inicial de degradação da TPL (244 °C) foi significativamente aumentada em comparação com a da PL inicial (216 °C). Devido às baixas temperaturas iniciais de decomposição das hemiceluloses, lignina e pectina, a maior temperatura inicial de decomposição térmica da TPL está relacionado com a remoção parcial das hemiceluloses, lignina e pectinas pelos processos de purificação (tratamentos alcalino e branqueamento) (Alemdar e Sain , 2008; Chen *et al.*, 2011;. Flauzino Neto *et al.*, 2013).

Como relatado em estudos anteriores, o tratamento com ácido sulfúrico leva a uma diminuição notável na estabilidade térmica dos CN. Isto ocorre porque a incorporação de grupos sulfato sobre a superfície da celulose após a hidrólise tem um efeito catalítico nas suas reações de degradação térmica (Roman e Winter, 2004).

Figura 28 – Termogramas (TG) da PL, TPL, CNPL₅, CNPL₃₀ e CNPL₆₀.



Tendo em conta que a hidrólise ácida leva a uma diminuição notável na estabilidade térmica dos CN, esperava-se que a temperatura inicial de degradação CNPL₅ fosse menor do que para TPL, mas foi na verdade quase a mesma. Isto pode ser claramente explicado pelo elevado teor de celulose de CNPL₅ comparado com TPL e o tempo de hidrólise pequeno (pequena quantidade de grupos sulfato) da amostra CNPL₅.

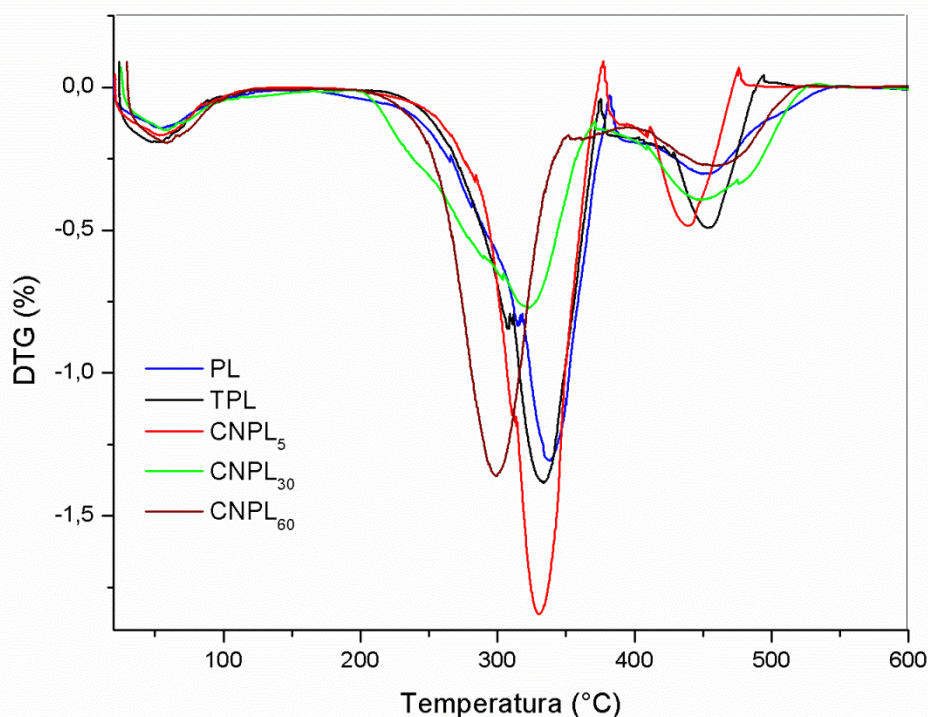
A amostra CNPL₃₀ apresentou uma diminuição na temperatura de degradação inicial em relação a CNPL₅, como esperado, uma vez que a amostra CNPL₃₀ tinha um maior teor de sulfato do que CNPL₅. Comportamento semelhante foi observado quando se compara a temperatura inicial de degradação das amostras de CNPL₃₀ e CNPL₆₀. Estes resultados são consistentes com os resultados obtidos a partir da composição química, XRD e medições FTIR.

Podemos perceber também pela análise dos termogramas da Figura 28 e das curvas de DTG da Figura 29 a ocorrência de dois eventos principais para todos os materiais analisados. O primeiro ocorrendo numa faixa de temperatura entre 300 e 350 °C, onde temos uma perda de massa de cerca de 60% devido ao processo de degradação da celulose, que é composto por outras etapas como despolimerização,

desidratação e decomposição das unidades glicosídicas (Araki *et al.*, 1998). Fica claro também que a temperatura máxima de degradação para esse evento vai diminuindo à medida que o tempo de hidrólise aumenta, indicando a ação catalítica dos grupos sulfato na degradação térmica da celulose. Este comportamento era esperado dado que a introdução de grupos sulfato diminui a estabilidade térmica dos CN, devido à reação de desidratação da celulose, como relatado na literatura (Roman e Winter, 2004).

O segundo evento, de acordo com a curva de DTG (Figura 29), ocorre numa faixa de temperatura máxima de degradação que vai de 430 a 480 C°, sendo atribuído à oxidação e a quebra dos resíduos carbonizados para a formação de produtos gasosos de baixo peso molecular (Roman e Winter, 2004). A remoção do oxigênio da celulose para a formação de água indisponibiliza oxigênio para formação de CO e CO₂ em altas temperaturas, aumentando a quantidade de resíduos de carbono (Martínez-Sanz *et al.*, 2011; Roman e Winter, 2004; Teixeira *et al.*, 2010).

Figura 29 – Curvas de DTG para PL, TPL, CNPL₅, CNPL₃₀ e CNPL₆₀.



5.6 ANÁLISE ELEMENTAR

Como podemos observar na Tabela 5, os dados vêm cofirmar os resultados das análises anteriores, onde devido ao pouco tempo de hidrólise os CNPL₅ não formam uma suspensão estável, visto que seu grau de sulfatação é muito baixo. Sua maior estabilidade térmica em relação aos CNPL₃₀ e CNPL₆₀ e também sua pouca ou quase nenhuma birrefringência ratificam os resultados de análise elementar.

Tabela 5 – Resultados das análises elementares para TPL, CNPL₅, CNPL₃₀ e CNPL₆₀.

	Carbono (%)	Hidrogênio (%)	Nitrogênio (%)	Enxofre (%)
TPL	42,91	7,19	0,00	0,00
CNPL ₅	42,69	6,94	0,00	0,07
CNPL ₃₀	42,15	6,70	0,00	0,47
CNPL ₆₀	42,36	6,85	0,00	0,51

6 CONCLUSÕES

O presente trabalho mostra que a PL é uma fonte interessante de matéria-prima para a produção de CN, em função das características dos nanocristais obtidos. O tratamento químico realizado com alcáli e clorito de sódio removeram os componentes não celulósicos, resultando em fibras com um baixo teor de lignina e um elevado teor de celulose, os quais foram, por conseguinte, adequados para a extração dos CN. Por meio das imagens de AFM observou-se que houve um isolamento incompleto dos CN após 5 minutos de hidrólise pelas condições empregadas (amostra CNPL₅). No entanto, acima de 30 minutos de hidrólise, foi possível obter suspensões aquosas estáveis de CNPL que estão carregados negativamente, devido à presença de grupos sulfato. Os rendimentos da hidrólise ácida, em relação à quantidade inicial de fibras secas de TPL, por CNPL₅, CNPL₃₀ e CNPL₆₀ foram de 77, 65 e 55% em peso, respectivamente. O aumento do tempo de hidrólise resultou em um decréscimo nas dimensões e também na razão de aspecto (L/D) da CNPL. O aumento do tempo de extração (60 minutos) causou alguns danos na estrutura cristalina da celulose.

Para um tempo de extração de 30 minutos, os CN apresentaram uma natureza em forma de agulha, estabilidade térmica elevada (225 °C), elevada cristalinidade (87,3%), um comprimento médio de $249,7 \pm 51,5$ nm e um diâmetro de $4,45 \pm 1,41$ nm, dando uma razão de aspecto de cerca de 60 (o qual é um dos maiores valores relatados na literatura). Pode-se concluir a partir destes resultados que os CN obtidos a partir de PL têm um grande potencial para serem utilizados como agentes de reforço para a produção de nanocompósitos e também para aplicações diversificadas.

A produção de CN a partir deste resíduo agrícola subutilizado tem potencial para aplicação comercial que pode agregar valor ao cultivo do abacaxi, gerar renda extra para os agricultores e também ajudar na diversificação do agronegócio. Além disso, a reutilização destes resíduos permite uma redução significativa, tanto no volume de resíduos acumulados no meio ambiente, como na extração de matérias-primas.

7 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Os nanocristais extraídos a partir das folhas de abacaxi, como visto, apresentaram propriedades como cristalinidade e razão de aspecto que os qualificaram como potenciais agentes de reforço em matrizes poliméricas. Assim, como propostas de trabalhos futuros podem-se citar:

- ✓ Produção de nanocompósitos com diferentes percentuais de CNPL usando matrizes poliméricas variadas (PVA, Policarbonato, Polietileno);
- ✓ Análise do efeito da carga de CNPL nos nanocompósitos produzidos a partir de diferentes técnicas: DSC, TGA, DMA, por exemplo, para se determinar as propriedades térmicas e mecânicas dos materiais obtidos;
- ✓ Alteração da superfície dos nanocristais, aproveitando-se dos grupos hidroxilas laterais, para a introdução de grupos apolares para possibilitar a utilização dessas nanopartículas como reforço em matrizes poliméricas apolares;
- ✓ Utilização das propriedades ópticas das suspensões dos nanocristais para a produção de materiais opticamente ativos para aplicações tecnológicas.

8 REFERÊNCIAS

- Alemдар, A., Sain, M., 2008. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues - Wheat straw and soy hulls. *Bioresource Technology* 99, 1664-1671.
- Araki, J., Wada, M., Kuga, S., Okano, T., 1998. Flow properties of microcrystalline cellulose suspension prepared by acid treatment of native cellulose. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 142, 75–82.
- Araki, J., Kuga, S., 2001. Effect of Trace Electrolyte on Liquid Crystal Type of Cellulose Microcrystals. *Langmuir*. 17(15): p. 4493-4496.
- Ashori, A., 2008. Wood-plastic composites as promising green-composites for automotive industries. *Bioresource Technology* 99, 4661-4667.
- Bai, W., Holbery, J., Li, K. C., 2009. A technique for production of nanocrystalline cellulose with a narrow size distribution. *Cellulose* 16, 455–465.
- Banik, S., Nag, D., Debnath, S., 2011. Utilization of pineapple leaf agro-waste for extraction of fibre and the residual biomass for vermicomposting. *Indian Journal of Fibre & Textile Research* 36, 172-177.
- Battista, O. A., Smith, P. A., 1962. Microcrystalline cellulose the oldest polymer finds new industrial uses. *Industrial and Engineering Chemistry* 54, 20-29.
- Beck-Candanedo, S., Roman, M., Gray, D. G., 2005. Effect of reaction conditions on the properties and behavior of wood cellulose nanocrystal suspensions. *Biomacromolecules* 6, 1048–1054.
- Berg, O., Capadona, J. R., Weder, C., 2007. Preparation of homogeneous dispersions of tunicate cellulose whiskers in organic solvents. *Biomacromolecules* 8, 1353–1357.
- Barnett, J., Bonham, V., 2004. Cellulose microfibril angle in the cell wall of wood fibres. *Biology Review*, 79, 46.
- Bondeson, D., Mathew, A., & Oksman, K., 2006. Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis. *Cellulose* 13, 171–180.
- Borysiak S., Garbarczyk. J, 2003. Applying the WAXS method to estimate the supermolecular structure of cellulose fibres after mercerization. *Fibres & Textiles in Eastern Europe* 11, 104–106.
- Brasil Escola, 2013. Disponível em: <<http://www.brasilecola.com/quimica/ciclizacao-das-oses.htm>>. Acesso em: 14 fev. 2013.

Browning, B. L., 1967. *Methods of Wood Chemistry*, 1st ed. Interscience Publishers, New York.

Cao, X., Chen, Y., Chang, P., 2008. Green composites reinforced with hemp nanocrystals in plasticized starch. *Journal of Applied Polymer Science* 109, 3804-3810.

Catchmarkk, J. M., Mears, D., Siggins, J., Mishra, N. Patent WO2011047047A2, 2011.

Ceasa de Campinas, 2013. Disponível em: <
<http://www.ceasacampinas.com.br/novo/DicasVer.asp?id=544>. Acesso em: 17 jan. 2013.

Centro de Ciências da Saúde, 2013. Microscopia de luz polarizada biodiagnóstico, UFPB. Disponível em: <
<http://www.ccs.ufpb.br/morfologia/Microscopia%20de%20luz%20polarizada%20biodiagnostico.ppt>>. Acesso em: 15 jan. 2013.

Chen, Y., Liu, C., Chang, P.R., Cao, x., Anderson, D.P., 2009. Bionanocomposites based on pea starch and cellulose nanowhiskers hydrolyzed from pea hull fibre: effect of hydrolysis time. *Carbohydrate Polymers* 76, 607–615.

Chen, W., Yu, H., Liu, Y., Hai, Y., Zhang, M., Chen, P., 2011. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from four plant cellulose fibers using a chemical-ultrasonic process. *Cellulose* 18, 433–442.

Cherian, B. M., Leão, A. L., de Souza, S. F., Thomas, S., Pothan, L. A., Kottaisamy, M., 2010. Isolation of nanocellulose from pineapple leaf fibres by steam explosion. *Carbohydrate Polymers* 81, 720–725.

Cherian, B. M., Leão, A. L., de Souza, S. F., Costa, L. M. M., de Oliveira, G. M., Kottaisamy, M., Nagarajan, E. R., Thomas, S., 2011. Cellulose nanocomposites with nanofibres isolated from pineapple leaf fibers for medical applications. *Carbohydrate Polymers* 86, 1790– 1798.

Chollakup, R., Tantatherdtam, R., Ujjin, S., Sriroth, K., 2011. Pineapple leaf fiber reinforced thermoplastic composites: effect of fiber length and fiber content on their characteristics. *Journal of Applied Polymer Science* 119, 1952–1960.

Correa, A. N., Teixeira, E. M., Pessan, L. A., Mattoso, C. L. E., 2010. Cellulose nanofibers from curaua fibers. *Cellulose* 17, 1183-1192

Cunha, G. A. P., Matos, A. P., Cabral, J. R. S., Souza, L. F. S., Sanches, N. F., Reinhardt, D. H. R. C., 1994. *Abacaxi para exportação: aspectos técnicos da produção*. Min. Da Agricultura, SDR – Frupep, Embrapa-SPI, Brasília.

D'Almeida, M. L. O., 1988. *Celulose e papel - Tecnologia de fabricação da pasta celulósica*. 2ª ed. São Paulo: Departamento de Divulgação do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, v. I.

de Almeida, E. V. R., 2009. Valorização da celulose de sisal: uso na preparação de acetatos e de filmes de acetatos de celulose/celulose e quitosana/celulose. 158p. Tese (Doutorado em Ciências - Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.2009.

de Carvalho, V. D., Cunha, A. D. da, Paula, M. B., Chitarra, M. I. F., 1985. Teores de carboidratos no caule de algumas cultivares de abacaxi. Pesquisa Agropecuária Brasileira, Brasília, v. 20, n. 2, p. 157-200.

de Menezes, A. J., Siqueira, G., Curvelo, A. A. S., Dufresne, A., Extrusion and characterization of functionalized cellulose whiskers reinforced polyethylene nanocomposites. Polymer, 2009. 50(19): p. 4552-4563.

de Mesquita, J. P., Donnici, C. L., Pereira, F. V., 2010. Biobased nanocomposites from layer-by-layer assembly of cellulose nanowhiskers with chitosan. Biomacromolecules 11, 473-480.

de Mesquita, J. P., 2012. Nanocristais de celulose para preparação de bionanocompósitos com quitosana e carbonos nanoestruturados para aplicações tecnológicas e ambientais. 189p. Tese (Doutorado em Ciências - Química) – Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2012.

de Rodriguez, N. L. G., Thielemans, W., Dufresne, A., 2006. Sisal cellulose whiskers reinforced polyvinyl acetate nanocomposites. Cellulose 13, 261–270.

de Souza, E. E. Síntese e caracterização de membranas de celulose regenerada a partir da celulose extraída do bagaço de cana-de-açúcar para produção de cuprofane. 2009. 73p. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia. 2009.

Dong, X. M., Kimura, T., Revol, J. F., Gray, D. G., 1996. Effects of Ionic Strength on the Isotropic-Chiral Nematic Phase Transition of Suspensions of Cellulose Crystallites. Langmuir 12, 2076-2082.

Dong, X. M., Revol, J. F., and Gray, D. G., 1998. Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose. Cellulose 5, 19–32.

Dufresne, A., Caville, J., Vignon, M., 1997. Mechanical behavior of sheets prepared from sugar beet cellulose microfibrils. Journal of Applied Polymer Science 64, 1185–1194.

Dufresne, A., 2003. Interfacial phenomena in nanocomposites based on polysaccharide nanocrystals. Composite Interfaces 10, 369–387.

Durán, N., Lemes, A. P., Seabra, A. B., 2012. Review of cellulose nanocrystals patents: preparation, composites and general applications. Recent Patentes on Nanotechnology 6, 16-28.

Eichhorn, S. J., Dufresne, A., Aranguren, M., Marcovich, N. E., Capadona, J. R., Rowan, S. J., 2010. Review: Current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. *Journal of Materials Science* 45, 1–33.

Elazzouzi-Hafraoui, S., Nishiyama, Y., Putaux, J. L., Heux, L., Dubreuil, F., Rochas, C., 2008. The shape and size distribution of crystalline nanoparticles prepared by acid hydrolysis of native cellulose. *Biomacromolecules* 9, 57–65.

Fengel, D.; Wegener, G., 1989. *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Berlin/New York: Walter de Gruyter. 613p.

Filson, P. B., Dawson-Andoh, B. E., and Schwegler-Berry, D., 2009. Enzymatic-mediated production of cellulose nanocrystals from recycled pulp. *Green Chemistry* 11, 1808–1814.

Flauzino Neto, W. P., Silvério, H. A., Dantas, N. O., Pasquini, D., 2013. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue - soy hulls. *Industrial Crops and Products* 42, 480-488.

FPInnovations, 2012. Disponível em: <
<http://www.fpinnovations.ca/MediaCentre/PressReleases/2012/0126-celluforce-celebrates-the-inauguration.pdf>>. Acesso em: 10 dez. 2012.

Francisco Junior, W. E., 2008. Carboidratos: estrutura, propriedades e funções. *Química Nova na Escola*, n. 29, p. 8-13.

George, J., Ramana, K.V., Bawa, A.S., Siddaramaiah, 2011. Bacterial cellulose nanocrystals exhibiting high thermal stability and their polymer nanocomposites. *International Journal of Biological Macromolecules* 48, 50-57.

Grunert, M., Winter, W.T., 2002. Nanocomposites of cellulose acetate butyrate reinforced with cellulose nanocrystals. *Journal of Polymers and the Environment*. 10(1-2): p. 27-30.

Habibi, Y.; Chanzy, H.; Vignon, M. R., 2006. TEMPO-mediated surface oxidation of cellulose whiskers. *Cellulose* 13, 679-687.

Habibi, Y., Goffin, A., Schiltz, N., Duquesne, E., Dubois, P., Dufresne, A., 2008. Bionanocomposites based on poly(epsilon-caprolactone)-grafted cellulose nanocrystals by ring-opening polymerization. *Journal of Materials Chemistry*. 18(41): p. 5002-5010.

Habibi, Y., Lucia, L. A., Rojas, O. J., 2010. Cellulose nanocrystals: chemistry, selfassembly, and applications. *Chemical Reviews* 110, 3479-3500.

Hao X. Y., *et al.* 2005. Dynamic mechanical properties of whiskers composites at high strain rates. *Polymer*, v. 42, n. 10, p. 3528-3534.

Hayashi, N., Kondo, T., Ishihara, M., 2005. Enzymatically produced nano-ordered short elements containing cellulose I β crystalline domains. *Carbohydrate Polymers* 61, 191–197.

Hemraz, U. D., 2012. Surface modification of nanocrystalline cellulose, p. 2. Disponível em: <http://acamp.ca/alberta-micro-nano/images/stories/events/AgFor12/usha_d_hemraz_ualberta.pdf>. Acesso em: 12 mar. 2013.

Hon, D. N-S., Shiraishi, N., 2000. *Wood and cellulosic chemistry*, 2ª edição, ed. Marcel Dekker, New York.

Hubbe, M. A., Rojas, O. J., Lucia, L. A., Sain, M., 2008. Cellulosic Nanocomposites: A review. *Bioresources* 3, 929-980.

John, M. J., Thomas, S., 2008. Biofibres and biocomposites. *Carbohydrate Polymers* 71, 343-364.

Kalia, S., Dufresne, A., Cherian, B. M., Kaith, B. S., Avérous, L., Njuguna, J., Nassiopoulou, E., 2011. Cellulose-Based Bio- and Nanocomposites: A Review. *International Journal of Polymer Science*, 1-35.

Kejun, S., Juntao, Z., Ying, C., Zongwen, L., Lin, R., Cong, L., 2011. Accelerating the degradation of green plant waste with chemical decomposition agents. *Journal of Environmental Management* 92, 2708-2713.

Kengkhetkit, N., Amornsakchai, T., 2012. Utilisation of pineapple leaf waste for plastic reinforcement: 1. A novel extraction method for short pineapple leaf fiber. *Industrial Crops and Products* 40, 55– 61.

Kist, B. B., Vencato, A. Z., Santos, C., Carvalho, C. de, Reetz, E. R., Poll, H., Beling, R. R., 2012. *Anuário brasileiro da fruticultura*. Editora Gazeta Santa Cruz. Santa Cruz do Sul. Brasil. p. 17.

Kvien, I., Tanem, B. S., Oksman, K., 2005. Characterization of cellulose whiskers and their nanocomposites by atomic force and electron microscopy. *Biomacromolecules* 6, 3160–3165.

Klemm, D., Heublein, B., Fink, H., Bohn, A., 2005. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte Chemie-International Edition* 44, 3358-3393.

Lahiji, R. R., Xu, X., Reifenberger, R., Raman, A., Rudie, A., Moon, R. J., 2010. Atomic force microscopy characterization of cellulose nanocrystals. *Langmuir* 26, 4480-4488.

Li, Y.; Ragauskas, A. J., 2011. Cellulose nano whiskers as a reinforcing filler in polyurethanes. In: REDDY, B. S. R. *Advances in diverse industrial applications of nanocomposites*. Rijeka. InTech. v. 1, cap. 2, p. 17-36.

- Li, R., Fei, J., Cai, Y., Li, Y., Feng, J., Yao, J., 2009. Cellulose whiskers extracted from mulberry: a novel biomass production. *Carbohydrate Polymers* 76, 94–99.
- Li, W., Wang, R., Liu, S., 2011. Nanocrystalline cellulose prepared from softwood kraft pulp via ultrasonic-assisted acid hydrolysis. *BioResources* 6, 4271-4281.
- Lima, M. M. S., Borsali, R., 2004. Rodlike cellulose microcrystals: structure, properties, and applications. *Macromolecular Rapid Communications* 25, 771–787.
- Margarido, S. M. F., 1991. *Abacaxi o rei dos frutos - Métodos práticos para o cultivo*- Editora Ícone, Coleção Brasil Agrícola, São Paulo.
- Liu, H., Liu, D., Yao, F., Wu, Q., 2010. Fabrication and properties of transparent polymethylmethacrylate/cellulose nanocrystals composites. *Bioresouce Technology* 101, 5685-5692.
- Lu, Y., Weng L., Cao X., 2006. Morphological, thermal and mechanical properties of ramie crystallites-reinforced plasticized starch biocomposites. *Carbohydrate Polymers* 63, 198-204.
- Man, Z., Muhammad, N., Sarwono, A., Bustam, M. A., Kumar, M. V., Rafiq, S., 2011. Preparation of Cellulose Nanocrystals Using an Ionic Liquid. *Journal of Polymers and the Environment* 19, 726-731.
- Manica, I., 1999. *Fruticultura Tropical 5. Abacaxi*. Porto Alegre: Cinco Continentes. 501 p.
- Maniruzzaman, M., Rahman, M. A., Gafur, M. A., Fabritius, H., Raabe, D., 2012. Modification of pineapple leaf fibers and graft copolymerization of acrylonitrile onto modified fibers. *Journal of Composite Materials* 46, 79-90.
- Marchessault, R. H., Morehead, F. F., Walter, N. M., 1959. Liquid crystal systems from fibrillar polysaccharides. *Nature* 184, 632–633.
- Margarido, S. M. F., 1991. *Abacaxi o rei dos frutos - Métodos práticos para o cultivo*- Editora Ícone, Coleção Brasil Agrícola, São Paulo.
- Marin, C. M.; Suttini, P. A.; Sanches, J. P. F.; Bergamaschine, F., 2002. Potencial produtivo e econômico da cultura do abacaxi e o aproveitamento de seus subprodutos na alimentação animal. *Ciências Agrárias e da Saúde, Andradina*, v. 2, n. 1, p. 79-82.
- Martínez-Sanz, M.; Lopez-Rubio, A.; Lagaron, J. M., 2011. Optimization of the nanofabrication by acid hydrolysis of bacterial cellulose nanowhiskers. *Carbohydrate Polymers*, v. 85, p. 228-236.
- Mishra, S., Mohanty, A. K., Drzal, L. T., Misra, M., Hinrichsen, G., 2004. A Review on Pineapple Leaf Fibers, Sisal Fibers and Their Biocomposites. *Macromolecular Materials and Engineering* 289, 955-974.

Moon, R. J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J., Youghblood, J., 2011. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chemical Society Reviews* 40, 3941-3994.

Morais, S. A. L. de, Nascimento, E. A. do, Melo, D. C. de, 2005. Análise da madeira do *Pinus oocarpa* parte II: caracterização estrutural da lignina de madeira moída. *Rev. Árvore* [online]. v.29, n.3, p. 471-478. ISSN 0100-6762.

Moreira, F. K. V., 2010. Desenvolvimento de nanocomósitos poliméricos biodegradáveis a partir de pectina, amido e nanofibras de celulose. 213p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

Morgenstern, B., Kammer, H. N., 1996. Solvation in Cellulose-LiCl-DMAc Solutions. *Trends in Polymer Science*, v. 4, n. 3, p. 87-92.

Nascente, A. S.; Costa, R. S. C. da. Cultivo do Abacaxi em Rondônia, Embrapa-RO.2005. Disponível em:<
<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Abacaxi/FontesHTML/Abacaxi/CultivodoAbacaxiRO/cultivares.htm>. Acesso em: 17 ago. 2012.

Nobussa, M., Minoru, K., Hiroshi, M. Patent JP2009263417A, 2009.

Oksman, K. (ed); Sain, M. (ed), 2005. Cellulose Nanocomposites, Processing, Characterization and Properties, ACS symposium series, 938.

Oksman, K., Sain, M., 2006. Cellulose Nanocomposites: Processing, Characterization, and Properties. 1nd ed. ACS Symposium Series 938, American Chemical Society, Washington, DC.

Oksman, K., Mathew, A. P., Bondeson, D. Kvien, I., 2006. Manufacturing process of cellulose whiskers/polylactic acid nanocomposites. *Composites Science and Technology* 66, 2776-2784.

Oksman, K., Etang, J. A., Mathew, A. P., Jonoobi, M., 2011. Cellulose nanowhiskers separated from a bio-residue from wood bioethanol production. *Biomass & Bioenergy* 35, 146-152.

Oliveira, M. A., Couto, F. A. A., 1985. Uso dos restos culturais do abacaxizeiro na alimentação bovina. *Informe Agropecuário*, Belo Horizonte, v. 11, n. 130, p. 76-78.

O'Sullivan, A. C., 1997. Cellulose: the structure slowly unravels. *Cellulose* 4, 173–207.

Pandey, J. K., Lee, J. W., Chu, W. S., Kim, C. S., Lee, C. S., and Ahn, S. H., 2008. Cellulose nanowhiskers from grass of Korea. *Macromolecular Research* 16, 396–498.

Pasquini, D. Polpação organossolve/dióxido de carbono supercrítico de bagaço de cana-de-açúcar. 2004. 197p. Tese (Doutorado em Ciências - Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2004.

Pasquini, D., Teixeira, E. M., Curvelo, A. A. S., Belgacem, M. N., Dufresne, A., 2010. Extraction of cellulose whiskers from cassava bagasse and their applications as reinforcing agent in natural rubber. *Industrial Crops and Products* 32, 486-490.

Peng, B. L., Dhar, N., Liu, H. L., Tam, K. C., 2011. Chemistry and applications of nanocrystalline cellulose and its derivatives: A nanotechnology perspective. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 9999, 1-16.

Petersson, L., Kvien, I., and Oksman, K., 2007. Structure and thermal properties of poly(lactic acid)/cellulose whiskers nanocomposites materials. *Composites Science and Technology* 67, 2535-2544.

Podsiadlo, P., Choi, S., Shim, B., Lee, J., Cuddihy, M., Kotov, N. A., 2005. Molecularly Engineered Nanocomposites: Layer-by-Layer Assembly of Cellulose Nanocrystals. *Biomacromolecules* 6, 2914-2918.

Pu, Y., Zhang, J., Elder, T., Deng, Y., Gatenholm, P., and Ragauskas, A. J., 2007. Investigation into nanocellulosics versus acacia reinforced acrylic films. *Composites Part B* 38, 360–366.

Purkait, B. S., Ray, D., Sengupta, S., Kar, T., Mohanty, A., Misra, M., 2011. Isolation of Cellulose Nanoparticles from Sesame Husk. *Industrial Engineering Chemistry Research* 50, 871-876.

Rahman, M.A., 2011. Study on Modified Pineapple Leaf Fiber. *Journal of Textile and Apparel, Technology and Management* 7(2), 1-16.

Ramires, E. C., Dufresne, A., 2011. A Review of Cellulose Nanocrystals and Nanocomposites. *Tappi J.* 9–15.

Reddy, N., Yang, Y., 2005. Biofibers from agricultural byproducts for industrial applications. *Trends in Biotechnology* 23, 22-27.

Revol, J. F., Godbout, L., Dong, X. M., Gray, D. G., 1994. Chiral nematic suspensions of cellulose crystallites; phase separation and magnetic field orientation. *Liquid Crystals* 16, 127-134.

Roman, M., Winter, W. T., 2004. Effect of sulfate groups from sulfuric acid hydrolysis on the thermal degradation behavior of bacterial cellulose. *Biomacromolecules* 5, 1671–1677.

Rosa, M. F., Medeiros, E. S., Malmonge, J. A., Gregorski, K. S., Wood, D. F., Mattoso, L. H. C., Glenn, G., Orts, W. J., Imam, S. H., 2010. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. *Carbohydrate Polymers* 81, 83–92.

Rosa, S. M. L. Isolamento de Nanocristais de Celulose de Resíduos Agrícolas e Emprego em Nanocompósitos de Polipropileno. 2012. 116p. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2012.

Rosa, S. M. L., Rehman, N., de Miranda, M. I. G., Nachtigall, S. M. B., Bica, C. I. D., 2012. Chlorine-free extraction of cellulose from rice husk and whisker isolation. *Carbohydrate Polymers* 87, 1131– 1138.

Rowell, R. M., Sanadi, A. R., Caulfield D. F., Jacobson R. E., 1997. Utilization of natural fibers in plastic composites: problems and opportunities. In: *Lignocellulosic-Plastics Composites*. São Paulo, USP/UNESP. p. 23-51.

Samir, M. A. S. A., Alloin, F., Paillet, M., Dufresne, A., 2004. Tangling Effect in Fibrillated Cellulose Reinforced Nanocomposites. *Macromolecules* 37, 4313-4316.

Samir, M. A. S. A., Alloin, F., Dufresne, A., 2005. Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. *Biomacromolecules* 6, 612-626.

Satyamurthy, P., Jain, P., Balasubramanya, R. H., Vigneshwaran, N., 2011. Preparation and characterization of cellulose nanowhiskers from cotton fibres by controlled microbial hydrolysis. *Carbohydrate Polymers* 83, 122-129.

Schievano, A., D'Imporzano, G., Adani, F., 2009. Substituting energy crops with organic wastes and agro-industrial residues for biogas production. *Journal of Environmental Management* 90, 2537–2541.

Segal, L., 1959. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. *Textile Research Journal* 29, 786-794.

Sheltami, R. M., Abdullah, I., Ahmad, I., Dufresne, A., Kargarzadeh, H., 2012. Extraction of cellulose nanocrystals from mengkuang leaves (*Pandanus tectorius*). *Carbohydrate Polymers* 88, 772– 779.

Shi, J., Shi, S. Q., Barnes, H. M., Pittman, C. U. Jr., 2011. A chemical process for preparing cellulosic fibers hierarchically from kenaf bast fibers. *Bioresources* 6, 879-890.

Silva, R., Haraguchi, S. K., Muniz, E. C., Rubira, A. F., 2009. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. *Química Nova* 32, 661-671.

Silva, D. J., D'Almeida, M. L. O., 2009. Cellulose Whiskers. *O Papel* 70, 34-52.

Silvério, H. A., Flauzino Neto, W. P., Dantas, N. O., Pasquini, D., 2013. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from corncob for application as reinforcing agent in nanocomposites. *Industrial Crops and Products* v. 44, p. 427-436.

Siqueira, G., J. Bras, Dufresne, A., Cellulose Whiskers versus Microfibrils: Influence of the Nature of the Nanoparticle and its Surface Functionalization on the Thermal and Mechanical Properties of Nanocomposites. *Biomacromolecules*, 2009. 10(2): p. 425-432.

Siqueira, G., Abdillahi, H., Bras, J., Dufresne, A., 2010a. High reinforcing capability cellulose nanocrystals extracted from *Syngonanthus nitens* (Capim Dourado). *Cellulose* 17, 289-298.

Siqueira, G., Bras, J., Dufresne, A., 2010b. Luffa cylindrical as lignocellulosic source of fiber, microfibrillated cellulose, and cellulose nanocrystals. *Bioresources* 5(2), 727-740.

Siqueira, G.; Bras, J.; Dufresne, A., 2010c. Cellulosic bionanocomposites: a review of preparation, properties and applications. *Polymers*, v. 2, p. 728-765.

Sun, X. F., Xu, F., Sun, R. C., Fowler, P., Baird, M. S., 2005. Characteristics of degraded cellulose obtained from steam-exploded wheat straw. *Carbohydrate Research* 340, 97–106.

Šturcová, A., Davies, G.R., Eichhorn, S. J., 2005. Elastic modulus and stress-transfer properties of tunicate cellulose whiskers. *Biomacromolecules* 6, 1055–1061.

Teixeira, E. M., Corrêa, A. C., Manzoli, A., Leite, F. L., Oliveira, C. R., Mattoso, L. H. C., 2010. Cellulose nanofibers from white and naturally colored cotton fibers. *Cellulose* 17, 595-606.

Teixeira, E. M., Bondancia, T. J., Teodoro, K. B. R., Corrêa, A. C., Marconcini, J. M., Mattoso, L. H. C., 2011. Sugarcane bagasse whiskers: extraction and characterizations. *Industrial Crops and Products* 33, 63-66.

Teodoro, K. B. R., Teixeira, E. M., Corrêa, A. C., Campos, A., Marconcini, J. M., Mattoso, L. H. C., 2011. Whiskers de fibra de sisal obtidos sob diferentes condições de hidrólise ácida: efeito do tempo e da temperatura de extração. *Polimeros* 21, 280-285.

Threepopnatkul, P., Kaerkitcha, N., Athipongarporn, N., 2009. Effect of surface treatment on performance of pineapple leaf fiber–polycarbonate composites. *Composites Part B* 40, 628–632.

Van den Berg, O., Capadona, J. R., Weder, C., 2007. Preparation of Homogeneous Dispersions of Tunicate Cellulose Whiskers in Organic Solvents. *Biomacromolecules*. 8: 1353-1357.

Vasconcelos, V. R.; Leite, E. R.; Rogério, M. C. P.; Pimentel, J. C. M.; Neiva, J. N. M. Utilização de Subprodutos da Indústria Frutífera na Alimentação de Caprinos e Ovinos. Embrapa Caprinos e Ovinos-CE, 2002. p. 11-12. Disponível em: <<http://www.cnpq.embrapa.br/admin/pdf/035001200.doc42.pdf>>. Acesso em: 17 ago. 2012.

Vargas, A. M. M., Cazetta, A. L., Garcia, C. A., Moraes, J. C. G., Nogami, E. M., Lenzi, E., Costa, W. F., Almeida, V. C., 2011. Preparation and characterization of activated carbon from a new raw lignocellulosic material: Flamboyant (*Delonix regia*) pods. *Journal of Environmental Management* 92, 178-184.

Wang, N., Ding, E., Cheng, R., 2007. Thermal degradation behaviors of spherical cellulose nanocrystals with sulfate groups. *Polymer* 48, 3486-3493

Xiao, B., Sun, X. F., Sun, R.C., 2001. Chemical, structural, and thermal characterization of alkali-soluble lignins and hemicelluloses, and cellulose from maize stems, rye straw, and rice straw. *Polymer Degradation and Stability* 74, 307–319.

Zuluaga, R., Putaux, J. L., Restrepo, A., Mondragón, I., and Ganan, P., 2007. Cellulose microfibrils from banana farming residues: isolation and characterization. *Cellulose* 14, 585–592.