



UFAM

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**EXTRAÇÃO DA CELULOSE DA CASCA DA BANANA
PRATA (*M.spp*) POR UM MÉTODO VERDE E AVALIAÇÃO
DA INFLUÊNCIA DE ÁGUA NA ESTRUTURA
MOLECULAR DA CELULOSE**

Suzan Xavier Lima

**Manaus
2018**

Suzan Xavier Lima

**EXTRAÇÃO DA CELULOSE DA CASCA DA BANANA PRATA (*M.spp*)
POR UM MÉTODO VERDE E AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE
ÁGUA NA ESTRUTURA MOLECULAR DA CELULOSE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Amazonas (UFAM) como requisito necessário para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Prof. Dr. Edgar Aparecido Sanches

Orientador

Manaus

2018

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

L732e Lima, Suzan Xavier
Extração da celulose da casca da banana prata (M. ssp) por um método verde e avaliação da influência de água na estrutura molecular da celulose / Suzan Xavier Lima. 2018
89 f.: il. color; 31 cm.

Orientadora: Edgar Aparecido Sanches
Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) -
Universidade Federal do Amazonas.

1. casca da banana prata. 2. celulose. 3. drx. 4. extração de celulose. 5. liofilização. I. Sanches, Edgar Aparecido II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

*"São as nossas escolhas que revelam o que realmente somos, muito mais do que as
nossas qualidades"* (AlvoDumbledore)

AGRADECIMENTO

Primeiramente a Jeová Deus pela dádiva da vida;

À minha mãe (Francisca Alves Xavier) e aos meus irmãos (Marcos Xavier, Marcelo Xavier, Sérgio e Suzani Xavier), pela atenção e amor, aos meus sobrinhos (Letícia Silva e Pedro Xavier) por tornarem minha vida mais alegre;

Ao meu querido orientador, Prof. Dr. Edgar Aparecido Sanches, por todos os incentivos, orientações, conselhos, por acreditar em mim e na minha capacidade, e por ter sido mais que um orientador, um grande amigo, o qual levarei pra sempre, e tomarei como exemplo a ser seguido tanto por sua competência quanto por suas virtudes;

Ao Prof. Dr. Arlindo Pires Lopes e a Universidade Técnica de Riga (RTU), por todo o suporte durante o intercâmbio, e por terem me concedido a oportunidade de desenvolver parte do mestrado em Riga;

Ao Prof. Dr. Sérgio Michielon, pela ajuda quando necessário.

À Universidade Federal do Amazonas – UFAM, e a todos os funcionários da instituição pela atenção e dedicação para conclusão deste trabalho;

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM pela oportunidade concedida;

Ao Laboratório de Polímeros Nanoestruturados – NANOPOL pela estrutura oferecida e pelo ambiente acolhedor e agradável;

Ao Grupo de Cristalografia de São Carlos – IFSC pela disponibilidade sempre que requisitado;

Ao Adriano Carolino, pela paciência e disponibilidade em ajudar sempre que pre-

ciso, e pela amizade sincera que sempre demonstrou;

Ao técnico do Laboratório de Polímeros Nanoestruturados – NANOPOL, Matheus Moraes Biondo, pelo apoio técnico, por dispor de seu tempo e por toda a ajuda concedida durante um semestre;

Aos amigos e colegas de trabalho, CRISTIANE BRASIL, LANNA LOBO, ANDREY MARCOS, ÍTALO SERRÃO, BIANCA DE ANDRADE, SIDNEY AZEVEDO, ANDRÉ ANDRADE, JÉSSICA MONTENEGRO, LAIANE SOUZA, JOSIANA MAR, ABRAMES GÓES, LARISSA MEDEIROS, HELOÍSA PÉREZ, LÍVIA VASCONCELOS, ADRIANO RAMOS, ELIÉZER COSTA e MAXVALDO RABELO pelo apoio, confiança, pelos muitos incentivos e momentos de descontração;

A CAPES, pelo amparo financeiro.

RESUMO

A casca da banana prata é um rejeito que causa danos ambientais devido ao seu grande volume oriundo do consumo e da bananicultura. Por ser uma fonte rica em celulose e por sua disponibilidade, a casca da banana prata foi escolhida para extração de celulose através de uma rota menos agressiva ao ambiente. Utilizando baixa concentração de solução de NaOH 5%, e menos reagentes em proporção para o branqueamento, a celulose foi extraída, no entanto, não em sua totalidade pois através das análises de Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Termogravimetria (TG) e Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) pode-se identificar a presença de frações de seus componentes (hemicelulose e lignina). Através do refinamento de Le Bail a partir dos padrões de DRX, verificou-se que a celulose extraída é do tipo I α nativa, ou seja, o tratamento de mercerização e branqueamento não alteraram seu tipo nativo, apresentando os seguintes parâmetros de cela: $a = 9.985 \text{ \AA}$; $b = 6.732 \text{ \AA}$, $c = 6.552 \text{ \AA}$, $\alpha = 72.940$, $\beta = 116.424$ e $\gamma = 126.046$. Para entender a interação da celulose com a água, a celulose foi submetida ao processo de liofilização. Através dos dados de DRX, verificou-se que o processo de liofilização alterou a conformação das cadeias de celulose, resultando em um relaxamento molecular ao longo das direções [100] e [010], resultando no aumento dos parâmetros de cela nessas direções, sugerindo que a retirada das moléculas de água por meio da liofilização, interferiu diretamente na conformação da celobiose dentro da cela unitária. Utilizando o método de deconvolução de picos, observou-se que, apesar das modificações observadas no padrão de DRX, o percentual de cristalinidade não teve um aumento significativo em termos de áreas de picos de difração. As análises térmicas apontaram para a degradação da celulose liofilizada em 230 °C, um aumento de aproximadamente 23 °C em relação à celulose não liofilizada, o que pode ser entendido como um aumento da estabilidade da celulose após a liofilização. A morfologia

das amostras foi feita através da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A morfologia da casca da banana prata *in natura*, apresentou morfologias irregulares, e a morfologia da celulose não liofilizada(CNL) em comparação com a celulose liofilizada(CL) não apresentou variações, ambas mostraram as nanofibras de celulose emaranhadas. Os diâmetros médios das nanofibras não se alteraram com o processo de liofilização, resultando em 11,6 nm para a CNL e 11,1 nm para a CL. Acreditamos que esta pesquisa tem sua relevância sob o ponto de vista da ciência, uma vez que propõe um método verde e menos agressivo sob o ponto de vista ambiental, além de servir como uma proposição de alternativa para a recuperação de uma das principais biomassas da região norte, a casca da banana prata.

Palavras-chave: **casca da banana prata, celulose, DRX, extração de celulose, liofilização.**

ABSTRACT

The silver banana peel, is a waste that causes environmental damage due to its large volume from consumption and banana farming. Because it is a rich source of cellulose and because of its availability, the silver banana peel was chosen to extract cellulose through a route less aggressive to the environment. Using a low concentration of NaOH (5%) solution and less reactants in proportion to the bleaching, the cellulose was extracted, however, not in its entirety because through the X-ray Diffraction (XRD) analyzes, Infrared Spectroscopy (FTIR), thermogravimetry (TG) and Differential Scanning Calorimetry (DSC), the fractions of its components (hemicellulose and lignin) can be identified. Through the refinement of Le Bail method from the XRD standards, it was verified that the extracted cellulose is of the native $I\alpha$ type, that is, the mercerizing and bleaching treatment did not change its native type, presenting the following cell parameters: $a = 9.985 \text{ \AA}$; $b = 6.732 \text{ \AA}$, $c = 6.552 \text{ \AA}$, $\alpha = 72.940$, $\beta = 116.424$ e $\gamma = 126.046$. To understand the interaction of cellulose with water, the cellulose was subjected to the freeze drying process. Through the XRD data, it was verified that the freeze drying process altered the conformation of the cellulose chains, resulting in a molecular relaxation along the directions [100] and [010], resulting in increased unit cell parameters in these directions, suggesting that the removal of the water molecules by means of freeze drying directly interfered with the conformation of the cellobiosis inside the unit cell. By means of the peaks deconvolution method, it was observed that, despite the modifications observed in the XRD pattern, the percentage of crystallinity did not have a significant increase in terms of areas of diffraction peaks. Thermal analyzes pointed to the degradation of the freeze drying cellulose at 230°C , an increase of approximately 23°C in comparison to the non-freeze drying cellulose, which can be understood as an increase in the stability of the cellulose after freeze drying process. The morphology of the samples was done through Scanning Electron Microscopy (SEM). The morphology of the banana peel *in*

natura presented irregular morphologies, and the morphology of the non-freeze drying cellulose (CNL) in comparison to the freeze drying cellulose (CL) showed no variations, both of which showed the entangled cellulose nanofibers. The average diameters of the nanofibers did not change with the freeze drying process, resulting in 11.6 nm for the CNL and 11.1 nm for the CL. We believe that this research has its relevance from the point of view of science, since it proposes a green and less aggressive method from the environmental point of view, besides serving as an alternative proposition for the recovery of one of the main biomasses of the region north, the silver banana peel.

Palavras-chave: **silver banana peel, cellulose, XRD, cellulose extraction, freeze drying.**

LISTA DE FIGURAS

2.1	Estrutura da Celobiose ($n = \frac{GP-2}{2}$)	6
2.2	a) Esquema dos constituintes da fibra b) Cadeias de celulose com regiões cristalinas em azul e regiões não cristalinas em laranja.	7
2.3	Representação hipotética a) das ligações entre os grupos hidroxilas na posição equatorial e b) átomos de hidrogênio das ligações C-H na posição axial do anel glicopiranosico.	8
2.4	Esquema das principais rotas de transformação de celulose nativa em vários polimorfos [1].	10
2.5	Estruturas sacarídicas encontradas na hemicelulose.	11
2.6	Estrutura dos álcoois precursores da lignina.	11
3.1	Analizador de umidade i-Thermo 163L	14
3.2	a) casca da banana prata seca e triturada, b) purificação da celulose, c) filtragem da celulose e d) celulose extraída	15
3.3	Sistema para determinação de teor à frio	16
3.4	a) sistema soxhlet de extração, b) filtragem de extrativos c) banho maria à 90°C	17
3.5	a) sistema com agitação mecânica, b) refluxo do sistema, c) filtragem da lignina insolúvel	18
3.6	a) sistema de refluxo em banho maria, b) filtragem da α celulose.	19

3.7	a) sistema de extração da holocelulose, b) holocelulose filtrada	20
3.8	cinzas obtidas após calcinação.	20
3.9	Difração de raios X pelos planos atômicos.	22
4.1	Rota de extração de celulose, incluindo a proposta apresentada neste trabalho.	29
4.2	Espectro FTIR da CBP, CNL e CL.	32
4.3	a) Curvas referente a análise térmica TG/dTG das amostras CBP, CNL e CL respectivamente; b) Curvas referentes a análise de DSC das amostras CBP, CNL e CL respectivamente	35
4.4	Modelo de Micela Franjada.	39
4.5	Representação das regiões cristalinas na cor(azul) e não cristalinas na cor (vermelha) da celulose.	39
4.6	Deconvolução dos picos difratométricos das amostras a) CNL e b) CL. . . .	41
4.7	Sobreposição dos padrões de DRX das amostras: CNL (na cor vermelha) e CL (na cor Preta)	42
4.8	Difratograma da CNL e seus parâmetros de cela; Difratograma da CL e seus parâmetros de cela.	45
4.9	Ampliação das regiões entre 13° e 19°; 20° e 25°	48
4.10	Visualização dos cristalitos das amostras a)CNL e b)CL.	49
4.11	a), b), c) e d) Imagens de MEV da CBP.	52
4.12	a), b), c) e d) Imagens de MEV da CNL.	54
4.13	a) e b) Imagens de MEV da CL	55
4.14	Estimativa do diâmetro da fibrila da amostra CNL a) e da amostra b) CL.	56

LISTA DE TABELAS

2.1	Parâmetros da cela unitária de alguns polimorfos de celulose.	10
4.1	Composição química da casca da banana prata <i>in natura</i>	30
4.2	Composição química da casca de banana e banana-da-terra	31
4.3	Resumo das principais bandas de vibrações no infravermelho observadas nas amostras CBP, CNL e CL respectivamente.	33
4.4	Informações da Análise Térmica TG/dTG e DSC das amostras CBP, CNL e CL.	37
4.5	Dados do Ajuste de Le Bail das amostras CNL e CL	46

LISTA DE ABREVEATURAS

TG - Termogravimetria

DTG - Derivada da Análise termogravimétrica

DSC - Calorimetria Diferencial de Varredura

DRX - Difração de Raios X

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

UV - Ultravioleta

CNL - Celulose não liofilizada

CL - Celulose liofilizada

CL - Casca da banana prata in Natura

CL - Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

GP - Grau de Polimerização

MFC - Microfibrilas de celulose

SUMÁRIO

1	Introdução	1
1.1	Objetivo Geral	3
1.2	Objetivos específicos	3
2	Revisão bibliográfica	4
2.1	Banana	4
2.1.1	Casca da banana e estudos relacionados	5
2.2	Celulose	6
2.2.1	Pré-tratamento	8
2.2.2	Polpação	8
2.2.3	Branqueamento	9
2.2.4	Formação cristalina da celulose	9
2.3	Hemicelulose	11
2.4	Lignina	11
3	Materiais e Métodos	13
3.1	Método	13
4	Resultados e Discussões	28

4.1	Método de extração empregado vs métodos convencionais de extração de celulose	28
4.2	Constituintes da casca da banana prata <i>in natura</i>	30
4.3	Análise de FTIR	31
4.4	Análise de TGA/dTG e DSC	34
4.5	Difração de Raios X	38
4.5.1	Estimativa do percentual de cristalinidade	38
4.5.2	Refinamento Estrutural pelo Método de Le Bail	43
4.5.3	Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura	49
5	Conclusão	57
	Referências	58

Introdução

A preocupação com o meio ambiente e a sustentabilidade frente à escassez de energia não renovável tem impulsionado as pesquisas para o aproveitamento de biomassa residual, com características e propriedades que ofereçam alternativas de aplicação em diferentes áreas, e com potencial de matéria prima para obtenção de novos produtos de maior valor agregado. Não poderia existir um local mais propício para fontes de biomassa do que o Brasil. Devido ao nosso amplo território e atividade agrícola, temos vantagem em recursos naturais, e ao mesmo tempo uma responsabilidade maior em dar uma finalidade útil e lucrativa para os rejeitos gerados nas atividades agrícolas desenvolvidas. Dentre as várias fontes de material lignocelulósico, a casca da banana, embora amplamente disponível, é pouco pesquisada. O Brasil é o 7º produtor no ranque mundial de bananicultura, com produção anual em torno de 7 mil toneladas por ano [2], levando em consideração que a casca corresponde a 40% do fruto [3], e que, para cada tonelada colhida, são gerados 4 ton de resíduos lignocelulósicos e desses, 440 kg são de cascas. [4] É evidente que essa biomassa não tem uma destinação adequada por devido ao seu grande volume. Por outro lado, essa abundância torna essa biomassa uma fonte lignocelulósica de grande disponibilidade, ou seja, a casca da banana é uma fonte rica em celulose que é o principal constituinte da parede celular das plantas [5], e o biopolímero mais abundantemente e disponível na crostra terrestre, com características singulares dentro das suas propriedades físicas e reatividade química, que o distingue dos polímeros sintéticos, além de versátil, biodegradável, renovável e, dependendo do tipo de celulose, pode ser aplicada em fármacos, alimentos e na formação de compósitos em polímeros sintéticos e biopolímeros [6]. São vários fatores que fazem da celulose um material de interesse até hoje, por isso, extrair a celulose por rotas ambientalmente menos agressivas, caracterizá-la e entender seu comportamento e sua interação com água, é essencial para dar uma finalidade refinada e adequada a este polímero tão nobre, além de contribuir com a redução da poluição causada pelo mal descarte da casca da banana, que é um problema de dano ambiental antigo e de escala mundial [7]. Este representa um desafio que gera motivação para investimentos em pesquisas voltadas para o desenvolvimento sustentável.

Já existem alguns estudos para o aproveitamento da casca da banana como adsorvente de metais pesados, produção de proteínas, de etanol [8], de metano e de

pectinas [9, 10], como alimento para pecuária e adsorvente natural para purificação de água [11, 12]. Porém, como fonte de celulose, a casca da banana prata merece uma atenção especial para explorar melhor seu potencial, tendo em vista que é a variedade mais consumida no país e, por consequência, a de maior cultivo. A literatura não apresenta muitas informações sobre essa fonte de biomassa específica [10, 13].

Portanto, visando o potencial produtivo e a disponibilidade da casca da banana, este trabalho teve por objetivo extrair a celulose através de um método ambientalmente menos agressivo, caracterizar a celulose extraída da casca da banana prata (*Musa spp.*) utilizando as técnicas de Difração de Raio X (DRX), Refinamento Estrutural pelo Método de Le Bail, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Análises Térmicas (TG/dTG e DSC), Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Além disso, a celulose extraída foi submetida ao um processo de liofilização com o intuito de entender as mudanças estruturais e morfológicas da celulose ocasionadas pela presença de moléculas de água inter/intramoleculares. Espera-se que essa pesquisa possa contribuir com a proposição de um método verde e menos agressivo sob o ponto de vista ambiental, além de servir como uma proposição para a recuperação de celulose a partir de rejeitos locais. Além disso, a caracterização estrutural e morfológica de materiais semicristalinos é uma área de pesquisa em plena expansão que contribui com o entendimento das propriedades físico químicas dos materiais, podendo servir como base para outras pesquisas já em desenvolvimento, além de contribuir com possíveis aplicabilidades do material recuperado.

OBJETIVOS

1.1 Objetivo Geral

Propor um método químico menos agressivo de extração de celulose a partir da casca da banana prata, e avaliar a influência de água na estrutura molecular da celulose extraída.

1.2 Objetivos específicos

- Determinar as fases constituintes da casca da banana prata *in natura*;
- Liofilizar a celulose extraída;
- Realizar medidas de Difração de Raios X (DRX);
- Realizar o refinamento estrutural pelo Método de Le Bail, através do programa *FullProf*;
- Estimar o percentual de cristalinidade da celulose não liofilizada (CNL) e da celulose liofilizada (CL);
- Realizar medidas de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR);
- Realizar medidas de Análise Termogravimétrica (TG), análise térmica diferencial (dTG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC);
- Caracterizar morfologicamente as amostras (CNL e CL) através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Revisão bibliográfica

Para o desenvolvimento deste trabalho, foi requerido que se tivesse conhecimento geral sobre a biomassa escolhida, as principais características dos materiais que compõem a celulose, bem como as principais técnicas de caracterização e métodos empregados para a sua obtenção. Portanto, os tópicos seguintes enfocam aspectos relevantes destes assuntos fundamentais.

2.1 Banana

Denomina-se bananeira as diversas espécies do gênero *Musa* da família *Musáceae*. Para o sistema de classificação das bananeiras de frutos comestíveis, Simmonds e Shepherd (1995) [14], criaram um método de notas que indica as contribuições relativas das espécies *Musa Balbisiana* e *Musa Acuminata* na constituição genética de uma determinada cultivar, e o cruzamento dessas espécies diploides deu origem à maioria das plantas cultivadas para fins alimentícios que conhecemos até hoje [15].

A banana é destaque na produção mundial de bens agrícolas por parte de diversos países. Os principais produtores mundiais são: Índia, que lidera o *ranking* com (29.724.550 t), seguida da China, com (11.791.900 t), em terceiro lugar Filipinas, com (8.884.857 t) e em quarto lugar o Brasil com (6.953.747 t), sendo que a maior parte desta produção é para abastecer o mercado brasileiro interno [16]. O Brasil é um dos maiores produtores agrícolas do mundo, em consequência disso, são gerados grandes quantidades de resíduos agroindustriais. Para cada tonelada de banana colhida, são gerados aproximadamente 4 t de resíduos lignocelulósicos, a saber: pseudocaule 3t, engaços 160 kg, folhas 480 kg e 440 kg de cascas dos frutos [4], ou seja, além de ser um dos principais produtores mundiais de banana, o Brasil também é destaque no índice de desperdício. Segundo Silva et al [17], as perdas variam de 20% a 40% da produção nacional, resultando em mais de 2 bilhões de dólares. Com base nessas informações, podemos ter uma boa noção da quantidade exorbitante de biomassa que é descartada contribuindo com a poluição ambiental.

2.1.1 Casca da banana e estudos relacionados

A casca da banana é composta por 75% de água e 25% de material seco. Além de ser fonte de vitaminas A e C, potássio, cálcio, ferro, sódio, magnésio, zinco e cobre, ainda apresenta grupos funcionais como: celulose, lignina, pectina, ácidos orgânicos pequenos, proteínas etc [18].

Apesar dos esforços em desenvolver aplicações para os resíduos agroindustriais gerados pela bananicultura, ainda são poucos os trabalhos voltados para o aproveitamento da casca da banana e a celulose contida nela. Por ser uma fonte de biomassa volumosa, se torna importante investir em estudos para sua aplicação prática. Alguns trabalhos envolvendo o uso da casca da banana estão citados abaixo:

Haytham.M (2015), sintetizou nanopartículas de prata usando uma rota ecológica verde, utilizando um extrato derivado da casca da banana, o qual apresentou um resultado satisfatório de atividade antimicrobiana contra alguns microorganismos patogênicos, demonstrando a importância terapêutica das nanopartículas de prata presentes na casca da banana em aplicações médicas [19].

Pereira et al (2013), utilizaram as fibras das cascas de banana como reforço em polietileno de alta densidade. Foi observado que 5% de fibra no compósito melhorou as propriedades mecânicas do compósito em comparação com a matrix polimérica de polietileno sem as fibras [20].

Emaga et al (2007), estudaram as cascas de banana Musa (AAA) e Musa (AAB) em estágios de maturação diferentes para avaliá-las como potenciais fontes de fibras e pectinas alimentares. O estudo revelou que as cascas da banana (AAB) continham uma maior quantidade de lignina e um teor menor de hemicelulose do que as cascas de banana (AAA). Outro ponto do estudo foi a extração sequencial de pectinas, revelou que para isolar pectinas das cascas de banana (AAA) a extração ácida foi mais eficiente, enquanto que a extração de oxalate de amônio foi melhor para as cascas das bananas (AAB) [10].

Vijayakumar et al (2008), estudaram a atividade antioxidante dos flavanóides presentes na casca da banana Musa paradisiaca. O estudo foi feito em ratos submetidos a uma dieta normal comparados com ratos submetidos a uma dieta rica em ácidos graxos. Notou-se que os ratos que ingeriram o extrato da casca contendo flavanóides apresentaram diminuição dos níveis dos produtos de peroxidação tais como malondialdeído, hidroperóxidos e dienos conjugados. As atividades das enzimas catalase e superóxido dismutase aumentaram nos animais tratados, bem como as concentrações de glutathione. Os autores concluíram que, a suplementação de antioxidantes naturais através de uma dieta equilibrada contendo banana pode proteger o corpo contra estresses oxidativos [21].

Ashraf, Ali (2017) enxertou a casca da banana com acrilonitrilo para remoção de Mn (II) a partir de solução aquosa. A adsorção de Mn (II) em cascas de banana enxertadas foi registrada em 94%. Devido à alta eficiência e baixo custo, as cascas de banana enxertadas se mostraram promissoras como adsorvente eficaz para a remoção de Mn (II) de soluções aquosas e águas residuais industriais [22].

Ainda podemos citar outras aplicações para a casca da banana como nanoadsorventes para tratamento de efluentes radioativos, como fonte de compostos fenólicos que por sua vez tem ampla aplicação desde a indústria alimentícia à farmacêutica [23, 24].

2.2 Celulose

A celulose é um dos mais importantes componentes da parede celular das plantas, além de ser o polímero natural mais abundante da terra. A celulose foi descoberta pelo químico francês Anselme Payen em 1838. Após o tratamento de plantas com ácido e amônia e subseqüentes extrações com água, álcool e éter, Payen notou que um sólido fibroso resistia aos tratamentos. Ele determinou então sua fórmula molecular como $C_6H_{10}O_5$. Um ano após a descoberta, o termo celulose foi usado pela primeira vez em um trabalho de Payen [25].

Compreender a estrutura da celulose é essencial para controlar sua modificação e dar uma aplicação adequada. A unidade de repetição da celulose é a β -D-anidroglicopiranosose que são unidas de forma covalente através de funções acetais entre o grupo equatorial do carbono C4 e o carbono C1, originando as ligações β -1,4-glicosídicas. A linearidade da estrutura molecular da celulose se dá pela ligação β -glicose em C1-O-C4 que geram as unidades de celobiose [26] (Figura 2.1).

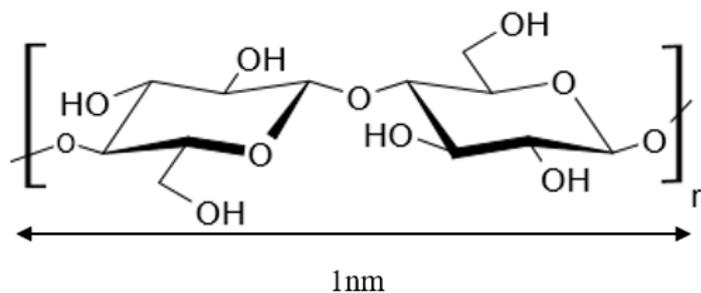


Figura 2.1 - Estrutura da Celobiose ($n = \frac{GP-2}{2}$)

O comprimento médio da cadeia, ou grau de polimerização (GP), varia de várias centenas a dez mil, dependendo da origem celulósica, por exemplo, a celulose de algodão e a bacteriana possuem (GP) em torno de 800 a 10000, enquanto que a celulose da polpa de madeira tem um (GP) de 300 a 1700. Através do arranjo linear das unidades de glicose, os grupos hidroxila são distribuídos uniformemente, o que resulta em fortes interações

de hidrogênio, que estabilizam seus arranjos cristalinos, tornando a celulose um polímero mais rígido. Assim, as propriedades físicas e a reatividade química da celulose não são apenas influenciadas pela constituição química, mas também pelo arranjo das cadeias moleculares na fibrila [27,28].

As fibrilas ou microfibrilas são constituídas por cadeias paralelas de celulose que são agrupadas em agregados de fibrilas incorporadas em uma matrix de lignina e hemicelulose (Figura 2.2 a). Apesar de comumente serem chamadas de microfibrilas, elas tem escala nanométrica [29], e constituem o menor agregado de cadeias de celulose, devido sua formação provir de arranjos de cristais de celulose separados por domínios de celulose paracristalina ou (domínios não cristalinos), que originam o componente celulósico das plantas [30] conforme a Figura 2.2 b). As microfibrilas de celulose (MFC) tem um amplo potencial de aplicação na indústria, tanto como reforço em nanocompósitos devido suas propriedades como alta resistência e flexibilidade, quanto em outros campos industriais como alimentos, cosméticos, tintas, tecidos, papel e medicina [31].

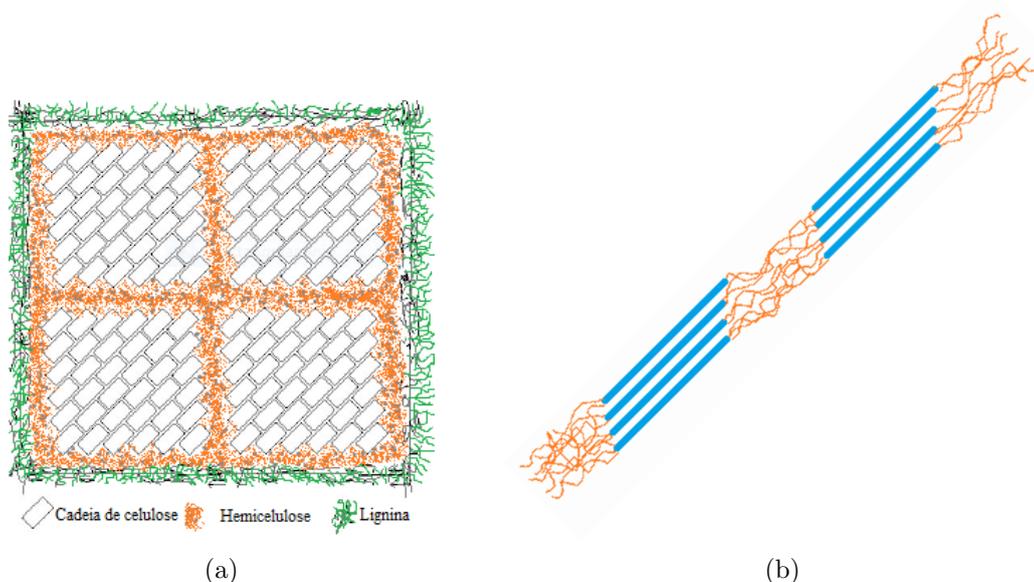


Figura 2.2 - a) Esquema dos constituintes da fibra b) Cadeias de celulose com regiões cristalinas em azul e regiões não cristalinas em laranja.

As três hidroxilas livres presentes na unidade elementar da celulose conforme a Figura 2.1, são responsáveis pela característica hidrofílica da celulose, bem como pelas interações intra e intermoleculares, que influenciam diretamente nas propriedades da fibra e na característica singular da celulose, como sua natureza anfifílica, [32, 32, 33] que atualmente tem sido muito discutida. Supõem-se que a direção equatorial de um anel de glicopiranosose tem um caráter hidrofílico, porque todos os três grupos hidroxila estão localizados nas posições equatoriais do anel, enquanto que o caráter hidrofóbico é devido a direção axial do anel, porque os átomos de hidrogênio das ligações C – H estão loca-

lizados nas posições axiais do anel (Figura 2.3). Assim, as moléculas de celulose têm uma anisotropia estrutural intrínseca, onde nas partes mais planas é possível notar claras diferenças de polaridade [34, 35]. Espera-se que tal anisotropia estrutural influencie consideravelmente tanto as propriedades microscópicas quanto macroscópicas da celulose.

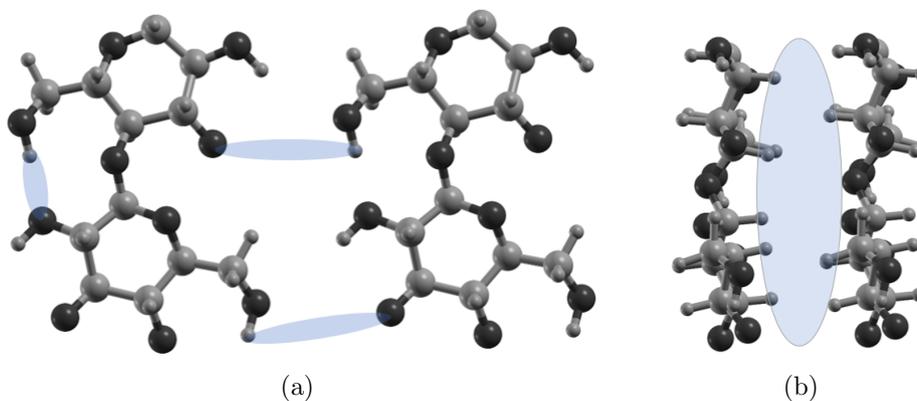


Figura 2.3 - Representação hipotética a) das ligações entre os grupos hidroxilas na posição equatorial e b) átomos de hidrogênio das ligações C-H na posição axial do anel glicopirranósico.

2.2.1 Pré-tratamento

O pré-tratamento é essencial para facilitar a hidrólise dos componentes estruturais do material lignocelulósico, uma vez que, a hidrólise geralmente é comprometida pela cristalinidade da celulose, umidade, grau de polimerização e acessibilidade da área superficial. Assim, o objetivo do pré-tratamento é romper a barreira física da parede celular, diminuir a cristalinidade da celulose, solubilizar a hemicelulose e modificar a estrutura da lignina [36]. Dependendo do material de interesse e de sua fonte, diferentes tipos de pré-tratamentos podem ser aplicados, podendo ser físicos como a moagem, trituração, congelamento, radiação, que visam aumentar a superfície de contato e reduzir o tamanho das partículas do material lignocelulósico [37], ou químicos, através de solventes orgânicos, gás ozônio, líquidos iônicos, tratamento alcalino e ácido [38] e biológicos, que utilizam microorganismos como fungos para transformar a biomassa em compostos mais acessíveis à hidrólise ou ainda uma combinação desses [39].

2.2.2 Polpação

Este processo é um dos mais eficientes para a extração de celulose, ou seja, para a remoção de compostos que não sejam a celulose, especialmente a lignina que não é completamente removida na etapa de pré-tratamento. Por agir como uma barreira protetora, a lignina não é facilmente removida. Por isso, vários métodos de polpação podem ser utilizados para remover a lignina da biomassa, tais como a polpação soda, soda-antraquinona, sulfito, kraft e organosolv [40, 41]. No entanto, se o material passou pela

etapa de pré-tratamento, dependendo da fonte de biomassa, a lignina fica mais exposta e fragilizada, de modo que um tratamento mais ameno pode ser aplicado na polpação através da extração alcalina com concentração do licor em torno de no máximo 5% (m/v), e temperaturas na ordem de 70°C [42]. Para a polpação química de materiais não lenhosos que incluem bagaços, folhas, palha, cascas etc, a polpação soda é o método mais utilizado [43].

2.2.3 Branqueamento

Este tratamento confere alvura à celulose, e tem por finalidade remover derivados da lignina remanescentes através de agentes oxidantes, com condições controladas para proteger os carboidratos, conferindo melhor aspecto à celulose e aumentando seu valor no mercado. Existem muitos reagentes empregados no processo de branqueamento e eles tem por objetivo modificar quimicamente as substâncias que conferem cor, descorando-as. Os principais reagentes utilizados são cloro, hipoclorito de sódio, hipoclorito de cálcio, clorito de sódio, clorato de sódio, dióxido de cloro, peróxido de hidrogênio e ozônio. No entanto, atualmente há uma preocupação ambiental maior, o que tem levado ao uso racional desses reagentes [44]. Além de conferir alvura, esse tratamento também ajuda a manter a celulose mais estável, não permitindo que ela se altere com o tempo. Também torna o tingimento da celulose mais controlado, e dependendo da finalidade, deixa as fibrilas mais expostas a possíveis tratamentos, como os aplicados para obtenção de nanocristais de celulose que utilizam a hidrólise ácida [45].

2.2.4 Formação cristalina da celulose

Para o polimorfo nativo, as cadeias de celulose estão orientadas paralelamente, variando a intensidade e os planos nos quais as interações de hidrogênio ocorrem. O termo paralelo significa que as ligações 1-4 glicosídica das cadeias de celulose estão na mesma direção e antiparalelo quando o sentido dessas ligações é alternado. O que dá origem aos vários polimorfos, é justamente a intensidade das interações de hidrogênio entre os planos e a orientação das cadeias. A orientação preferencial das cadeias gera regiões cristalinas pelo empacotamento das cadeias e estabilização das interações de hidrogênio [46, 47].

A celulose existe em várias formas polimórficas (I, II, III₁, III₂, IV₁ e IV₂) mas é encontrada na natureza na sua forma nativa como uma mistura em proporções diferentes das duas formas polimórficas I α e I β e, dependendo da fonte, é possível encontrar uma forma polimorfa em maior quantidade que a outra, ou seja, a celulose é um polímero semicristalino. A partir do tipo nativo, são geradas outras estruturas cristalinas diferentes, o que resulta nos vários tipos de polimorfos. Na Figura 2.4 é apresentado um resumo de algumas das principais rotas de obtenção desses polimorfos.

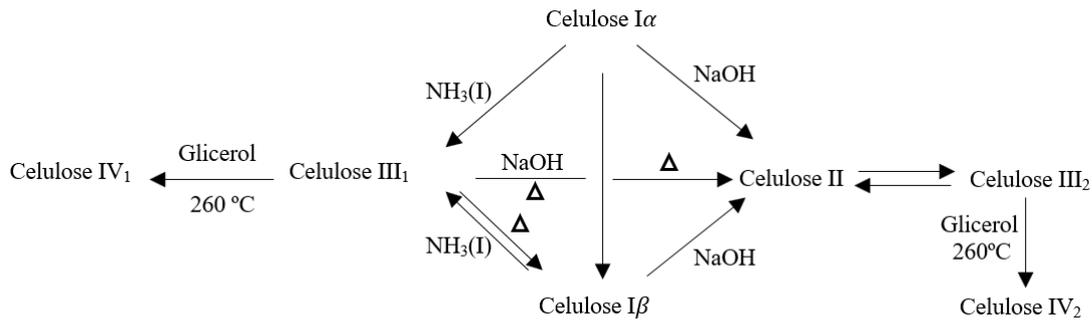


Figura 2.4 - Esquema das principais rotas de transformação de celulose nativa em vários polímeros [1].

A conversão do tipo $I\alpha$ para $I\beta$ é irreversível, e a celulose II pode ser obtida através do tratamento da celulose nativa através da regeneração (solubilização e subsequente recristalização), com solução alcalina. Esse processo é denominado mercerização, e a transformação gera maior número de ligações de hidrogênio, o que torna essa estrutura mais estável. As celulosas III_1 e III_2 , podem ser formadas a partir das celulosas I e II, respectivamente, através do tratamento com amônia líquida, apresentando reação reversível [48]. As celulosas IV_1 e IV_2 podem ser obtidas através do tratamento térmico das celulosas III_1 e III_2 , respectivamente [26, 49, 50]. Algumas diferenças na simetria, geometria da cadeia e dimensões da cela unitária foram estudadas, e alguns parâmetros estabelecidos. Nishiyama et al [51, 52] reportaram a estrutura e o sistema das ligações de hidrogênio do tipo nativo usando raios X síncrotron de resolução atômica e difração de nêutrons. Para o tipo nativo $I\alpha$ foi relatado estrutura triclinica de grupo espacial $P1_1$ e 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 $\gamma = 80.37^\circ$ e para o tipo $I\beta$, a estrutura é relatada como monoclinica de grupo espacial $P2_1$ e parâmetros de cela: $a = 7.784 \text{ \AA}$, $b = 8.201 \text{ \AA}$, $c = 10.380 \text{ \AA}$ e $\gamma = 96.55^\circ$. Na Tabela 2.1 constam as informações sobre as dimensões da cela unitária de alguns polímeros.

Tabela 2.1 - Parâmetros da cela unitária de alguns polímeros de celulose.

2*Polímero	Dimensões				2*Fonte
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	γ (°)	
II	8.10	9.03	10.31	117.10	[53]
III_1	4.45	7.85	10.33	105.10	[54]
III_2	4.45	7.64	10.36	106.96	[55]
IV	7.90	8.11	10.30	90.00	[56]

Para entender as propriedades da parede celular, é preciso analisar, é preciso analisar não somente a celulose, mas a lignina e a hemicelulose, cada um com seu papel distinto. O componente celulósico é a estrutura, a hemicelulose é a matriz na qual o componente celulósico se organiza e a lignina solidifica a parede celular.

2.3 Hemicelulose

É um polissacarídeo ramificado, formado por heteropolissacarídeos de baixo grau de polimerização e amorfo, os quais são compostos por no mínimo dois tipos de carboidratos como monômero. Sua estrutura e composição variam de acordo com a fonte natural, estágio de desenvolvimento da planta e tipo de tecido. Assim, existem várias subclasses de hemicelulose como as xiloglicosos e β -glicanas que participam do suporte e reticulação da matriz celulósica através das ligações de hidrogênio com a celulose e outras hemiceluloses [57]. A hemicelulose permeia as microfibrilas da celulose, proporcionando elasticidade à estrutura e estabilidade à fibra, podem ser removidas do tecido da planta através de extração com solução aquosa alcalina e neutralização, e através da precipitação com álcool [29]. Na Figura 2.5 estão algumas unidades sacarídicas que constituem a hemicelulose.

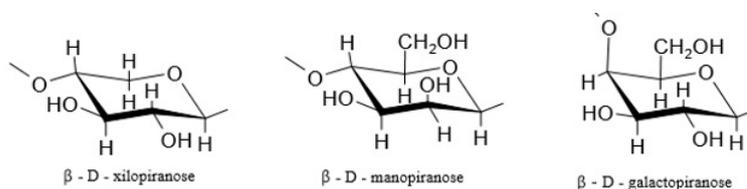


Figura 2.5 - Estruturas sacarídicas encontradas na hemicelulose.

2.4 Lignina

A lignina é o segundo polímero orgânico mais abundante na natureza. É um material amorfo e altamente ramificado de caráter hidrofóbico, isso se deve às ligações do tipo éter entre as unidades que evitam perdas e ganhos excessivos de água pela fibra, basicamente construído por três álcoois: o álcool coniferílico, o álcool sinapílico e o álcool p-cumarílico [29], conforme a Figura 2.6.

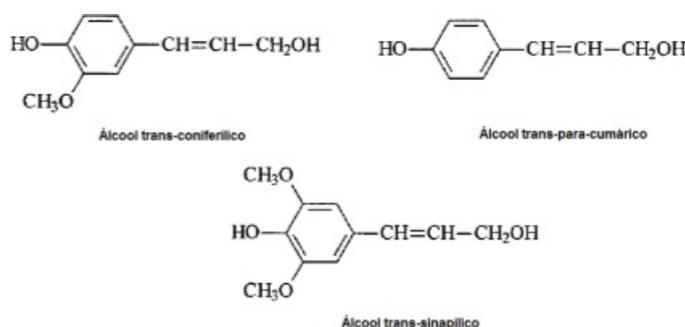


Figura 2.6 - Estrutura dos álcoois precursoros da lignina.

Esta forma de resina amorfa age como um cimento entre as fibrilas, conferindo rigidez no interior das fibras. Isso se deve à força de adesão entre as fibras de celulose e a lignina, que é ampliada pelas ligações covalentes entre as cadeias de lignina e os

constituintes da celulose e hemicelulose. Além disso, a lignina atua na defesa da planta contra a penetração de enzimas destruidoras que podem atravessar a parede celular. No entanto, apesar de sua importância para as plantas, ela é indesejável na maioria dos processos industriais, como por exemplo, na fabricação de papel [58].

Elucidado alguns dos principais conteúdos, é importante conhecer as vias utilizadas para a extração do material celulósico. Geralmente esse processo se inicia com tratamentos prévios, como lavagem, processo de extração de ceras, branqueamento e tratamento alcalino para a remoção dos componentes não celulósicos, tendo por finalidade isolar o material com maior resistência à tração, no caso, o componente que apresenta alta cristalinidade [59]. Para madeiras e plantas, por exemplo, isso envolve a remoção completa ou parcial de hemicelulose, lignina etc, e o isolamento completo de fibras individuais [60–62]. Para fontes celulósicas a partir de algas, geralmente se aplica o método de cultura, seguido de etapas de purificação para a remoção de material da matriz da parede da alga [63, 64]. Para a celulose bacteriana se aplica o método de cultivo para o crescimento microfinativo de celulose e por fim a lavagem para remoção de bactérias e outros [63, 65]. A segunda etapa de extração tem por objetivo isolar o material celulósico na sua forma microfibrilada e/ou cristalina [61, 63]. Para essas etapas, utiliza-se comumente o tratamento mecânico [65–67], hidrólise ácida [46, 66], hidrólise alcalina [67, 68], hidrólise enzimática e/ou a associação dessas [60, 66].

Materiais e Métodos

Materiais Utilizados

Os materiais utilizados estão listados abaixo:

- Cascas de banana prata foram doadas gentilmente na seção de bananas da Feira Municipal de Manaus, capital do Estado Amazonas.
- Hidróxido de Sódio P.A (Dinâmica Ltda)
- Ácido Acético Glacial Comercial 100% (Synth)
- Ácido Nítrico P.A (Synth)
- Ácido Sulfúrico P.A (Synth)
- Clorito de Sódio P.A (Sigma-Aldrich)
- Etanol P.A (Biotec)
- Acetona P.A (Dinâmica)
- Hexano P.A (Qhemis UN 1208)

Os reagentes foram fornecidos pelo Laboratório de Polímeros Nanoestruturados (NANOPOL) localizado na Universidade Federal do Amazonas (UFAM).

3.1 Método

Pré-tratamento das cascas:

Antes do processo de extração, as cascas foram pré-tratadas através de sucessivas lavagens com água destilada para remover impurezas superficiais seguida de 3 etapas de lavagem. O pré-tratamento aplicado foi o menos agressivo possível mas eficiente para facilitar a extração [69]. As cascas foram secas em estufa com ventilação a 40 °C por 24h, esfriadas em dessecador até temperatura ambiente e depois pesadas até atingirem um peso constante. 2,0 g deste material foram separados para análise de teor de solúveis e

o restante foi cortado em pedaços de aproximadamente 1 cm² e passaram pelas seguintes etapas de lavagem:

Etapa 1: lavagem com água destilada em abundância 3 vezes para remoção de impurezas.

Etapa 2: banho com aquecimento de 70 a 72 °C sob agitação por 1h, repetido 3 vezes.

Etapa 3: lavagem com solução álcool etílico-acetona (95:5) sob refluxo durante 1h.

As cascas lavadas foram secas em estufa a 60 °C e, em seguida, trituradas no liquidificador.

Teor de umidade:

A determinação da umidade foi realizada através de um analisador de umidade modelo i-Thermo 163L com lâmpada alógena alocado no laboratório NANOPOL-UFAM. Para essa medição, 2,0 g de amostra foi pesada e a temperatura de análise foi de 105 °C em modo automático (Figura 3.1).



Figura 3.1 - Analizador de umidade i-Thermo 163L

Extração da celulose:

O método de extração ocorreu em dois estágios, o primeiro consistiu na remoção de boa parte da lignina e hemicelulose através do tratamento químico tendo por base o método patentado por Bahatnagar e Sain (2005) [70], com algumas modificações. A concentração da solução de NaOH de aproximadamente 17% foi diminuída para 5% e o reagente HCl não foi utilizado no intuito de tornar a extração mais branda. O segundo estágio concernente à purificação ou branqueamento da celulose teve por base o trabalho de Zobel e McElvee [71] com uma modificação, a saber a exclusão do reagente HCl. Este é complementar ao primeiro estágio e consiste na remoção da lignina e hemicelulose residual.

As cascas lavadas e trituradas foram secas em estufa a 60 °C e mantidas no dessecador até temperatura ambiente para pesagem à massa constante. 10,0 g dessa amostra, foi posta em erlenmeyer de 500 mL contendo solução NaOH a 5% sob agitação a 80-83 °C durante 2h. Essa operação foi repetida 3 vezes. A amostra foi filtrada à vácuo em funil de cerâmica e lavada com água destilada até a neutralidade.

Para o branqueamento foi montado um sistema de aquecimento sob agitação constante utilizando-se um Erlenmeyer de 1L fechado contendo 9,0 g da amostra seca proveniente do estágio 1, com clorito de sódio, água destilada, e ácido acético glacial a 70-72 °C por 1h. Este processo foi repetido 3 vezes. Em seguida, a celulose foi filtrada à vácuo e lavada com água destilada até pH próximo ao da água destilada utilizada. Algumas figuras do processo estão ilustradas abaixo 3.2.

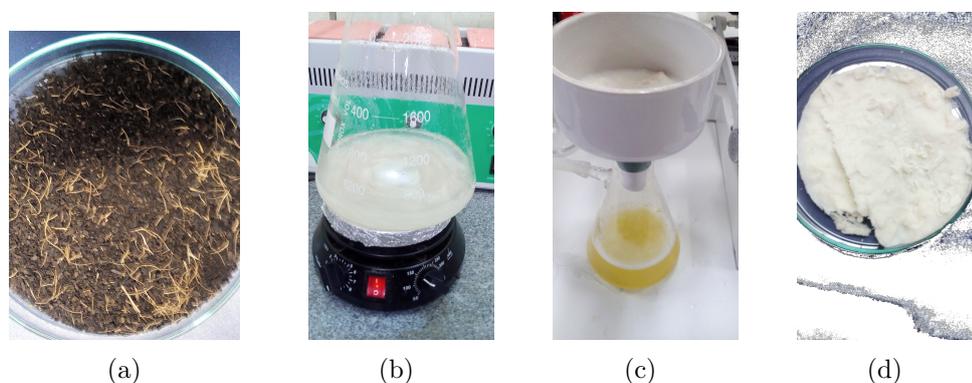


Figura 3.2 - a) casca da banana prata seca e triturada, b) purificação da celulose, c) filtragem da celulose e d) celulose extraída

Teor de solúveis em água fria:

Esta análise tem o intuito de determinar em porcentagem os solúveis que incluem resinas, taninos, sais orgânicos e açúcares. A metodologia aplicada está de acordo com a Norma TAPPI TI m-59 [72], na qual 2,0 g da casca da banana seca foi posta sob agitação constante em um béquer contendo 300 mL de água destilada por 48h à temperatura ambiente conforme a Figura 3.3. Depois desse procedimento, a amostra foi filtrada e lavada à vácuo com 150 mL de água destilada. O sólido resultante foi seco em estufa à ± 105 °C até peso constante, e em seguida esfriado em dessecador até temperatura ambiente e pesado. Esta análise foi feita em duplicata e o percentual do teor de solúveis em água fria (%F) foi estimado utilizando a Equação 3.1 onde, P_a é o peso das amostras antes da imersão e P_i é o peso das amostras após a imersão.

$$\%F = \frac{P_a - P_i}{P_a} * 100 \quad (3.1)$$



Figura 3.3 - Sistema para determinação de teor à frio

Teor de extrativos:

Esta análise tem por objetivo determinar o teor de extrativos que são constituintes secundários de baixa massa molecular, solúveis em água ou solventes orgânicos neutros, que englobam óleos essenciais, graxas, pigmentos e resinas.

Os extrativos são compostos químicos indesejáveis em se tratando da produção de celulose, pois reduz a qualidade e o rendimento da polpa. Entretanto, para a produção de energia, alguns aumentam o poder calorífico da madeira [73]. A metodologia teve por base a Norma TAPPI T264 om-88 [74] com a substituição do reagente tolueno por hexano, devido às suas características cancerígenas. Após secagem, aproximadamente 10,0 g da amostra foi submetida à um sistema de extração utilizando soxhlet com etanol/hexano (1:2) durante 6h e etanol durante 4h respectivamente. A mistura etanol/hexano foi utilizada com intuito de extrair graxas, óleos, gorduras, ceras, possíveis gomas, resinas e compostos insolúveis em éter etílico. Seguido deste procedimento foi feita a extração utilizando água quente por imersão durante 1h, a fim de extrair gomas, amido, pigmentos, taninos e açúcares [75]. A figura 3.4 mostra algumas etapas do processo.

A amostra livre de extrativos foi seca em estufa a 105 ± 3 °C até massa constante e conservada no dessecador até temperatura ambiente para pesagem. A análise foi realizada em duplicata e o cálculo em percentual de teor de extrativos ($\%E$) se deu pela Equação 3.2 onde, P_a é o peso da amostra antes da extração e P_f é o peso da amostra após extração de extrativos.

$$\%E = \frac{P_a - P_f}{P_a} * 100 \quad (3.2)$$

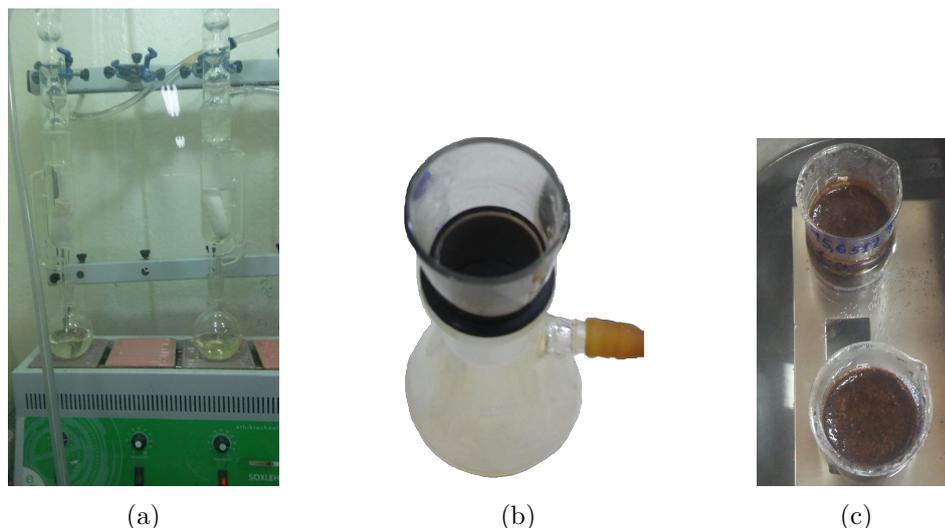


Figura 3.4 - a) sistema soxhlet de extração, b) filtragem de extrativos c) banho maria à 90°C

Teor de lignina:

Lignina é um polímero derivado de unidades fenilpropânicas originadas da polimerização desidrogenativa dos álcoois cumarílico, coniferílico e sinapílico. É responsável pela resistência mecânica de vegetais e funciona como suporte para dispersão dos metabólicos excretados pelas células, além de proteger os tecidos vegetais contra ataques de microrganismos. A lignina, assim como a hemicelulose, é susceptíveis à hidrólise alcalina. Portanto, o método de determinação de lignina aplicado foi de Klason seguindo os procedimentos da norma TAPPI T222 om-88 [76] com uma pequena modificação, a qual consistiu no uso de agitador magnético à temperatura ambiente por 3h ao invés de 24h à temperatura ambiente sem agitação. Uma solução de ácido sulfúrico a 72% foi usada para hidrolisar os carboidratos da amostra livre de extrativos, e a lignina insolúvel resultante foi seca e pesada. Aproximadamente 1,0 g de amostra seca e livre de extrativos foi adicionada a 15 mL de solução de ácido sulfúrico 72% e após 3h de agitação mecânica a temperatura ambiente adicionou-se 560 mL de água destilada ao sistema o qual foi posto sob refluxo por 4h. A lignina insolúvel obtida foi filtrada a vácuo em funil sinterizado previamente seco a 90-100 °C de massa conhecida. Após filtragem, a lignina foi posta em dessecador até atingir temperatura ambiente e sua massa foi pesada. Algumas etapas desse processo estão ilustradas na Figura 3.5. A análise do percentual do teor de lignina insolúvel (%L) foi feita em duplicata e o conteúdo de lignina insolúvel foi determinado pela Equação 3.3 onde P_f é a massa da lignina obtida e P_i a massa inicial da amostra [77].

O filtrado foi reservado em frasco âmbar sob refrigeração para a determinação do teor de lignina solúvel em Espectrometria na região do Ultra Violeta (UV)

$$\%L = \frac{P_f}{P_i} * 100 \quad (3.3)$$

A lignina solúvel é obtida no filtrado do procedimento para determinar o teor de lignina insolúvel de Klason. A análise foi efetuada por espectroscopia na região do ultravioleta (UV) através da medida de absorbância nos comprimentos de onda 280 nm e 215 nm, de acordo com o método descrito por Goldschimid (1971) [78]. A concentração de lignina solúvel foi calculada pela Equação 3.4

$$LS = \frac{(4.53 * A_{215}) - A_{280}}{300} \quad (3.4)$$

onde, LS = concentração de lignina solúvel na amostra em g/L; A_{215} = absorbância da solução a 215 nm e A_{280} = absorbância da solução a 280 nm. Para obter a massa de lignina solúvel (MLS), multiplicou-se o LS pelo volume total de água e ácido sulfúrico utilizados, neste caso foram 0.575 L. Para a obtenção do teor de lignina solúvel ($\%TLS$) a seguinte Equação 3.5 foi aplicada, onde (MA) é relativo a massa da amostra inicial:

$$\%TLS = \frac{MLS}{MA} * 100 \quad (3.5)$$

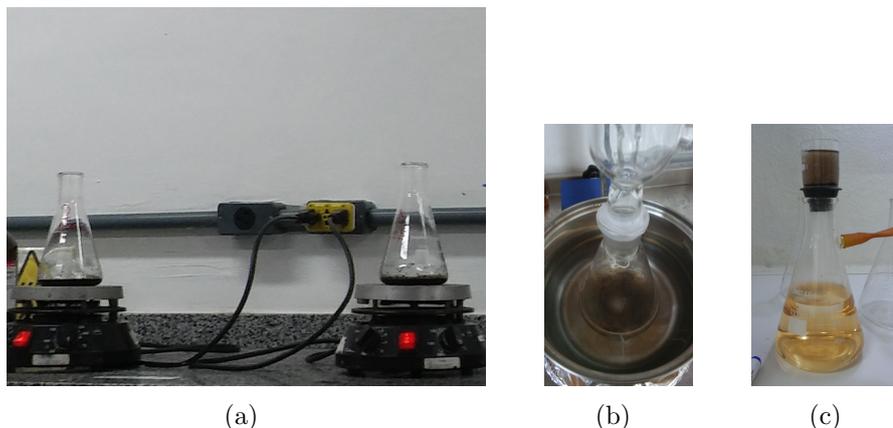


Figura 3.5 - a) sistema com agitação mecânica, b) refluxo do sistema, c) filtração da lignina insolúvel

Teor de celulose:

O teor de celulose foi determinado pelo método do ácido nítrico baseado nas normas ABTCP [79] e TAPPI 2000 [80, 81]. No entanto, a alíquota da solução de ácido nítrico-ácido acético foi alterada de 25 mL para 50 mL. A solução foi preparada com 9 mL de ácido nítrico + 73,2 mL de ácido acético glacial num volume de 100 mL. Aproximadamente 1,0 g de amostra seca e livre de extrativos foi posta em refluxo com banho maria a temperatura de 90-100 °C. Após ebulição, foram contados 25 minutos e então o sistema foi resfriado a temperatura ambiente e filtrado à vácuo em funil sinterizado previamente seco e com massa conhecida. A celulose foi lavada com 500 mL de água quente seguida de 25 mL de etanol, o funil com a celulose foi seco em estufa a 90 °C até peso constante

e resfriado em dessecador para então ser pesado (Figura 3.6).

A análise foi feita em duplicata e o cálculo para determinar o teor de celulose $\% \alpha$ foi realizado conforme a Equação 3.6 onde, P_f é a massa da celulose obtida e P_i é relativo a massa inicial da amostra.

$$\% \alpha = \frac{P_f}{P_i} * 100 \quad (3.6)$$

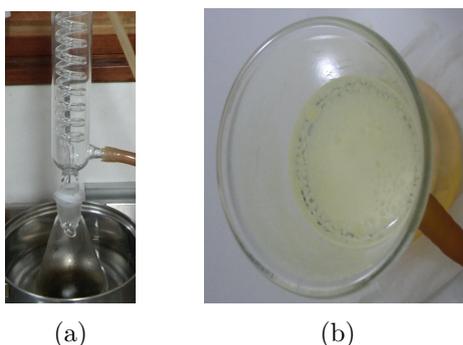


Figura 3.6 - a) sistema de refluxo em banho maria, b) filtragem da α celulose.

Teor de Hemicelulose:

O teor de hemicelulose foi determinado pela diferença da holocelulose e celulose, sabendo que a holocelulose corresponde a celulose e hemicelulose juntas. O método aplicado teve por base a norma TAPPI T19 om-54 [82], na qual uma amostra de aproximadamente 3,0 g de fibra moída e seca foi posta em Erlenmeyer de 250 mL contendo 120,0 mL de água destilada, 1,0 mL de ácido acético e 2,5 g de clorito de sódio. O Erlenmeyer foi vedado e o sistema aquecido a 70 °C por 1h (Figura 3.7). O mesmo procedimento foi repetido duas vezes e ao final de 3h o sistema foi resfriado a 10 °C com banho de gelo para ser filtrado em filtro sinterizado previamente tarado e seco. A mistura foi lavada até o sólido sair incolor e com pH próximo da água utilizada, seguido de lavagem com etanol e acetona. Em seguida, o sólido foi seco em estufa a 90 °C até temperatura constante e resfriado no dessecador para pesagem posterior.

A determinação do teor de holocelulose $\% H$ foi calculado conforme a Equação 3.7 onde, P_f representa a massa da holocelulose obtida e P_i a massa da amostra inicial.

$$\% H = \frac{P_f}{P_i} * 100 \quad (3.7)$$

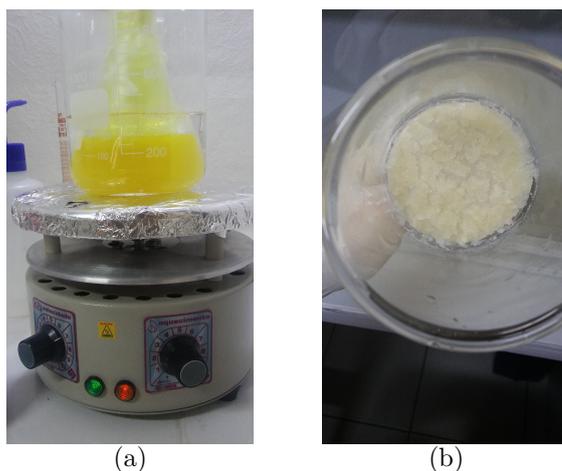


Figura 3.7 - a) sistema de extração da holocelulose, b) holocelulose filtrada

Teor de Cinzas:

A norma base para determinar o teor de cinzas foi a TAPPI T15 m – 58 [83], na qual os cadinhos de porcelana foram postos em mufla a 600 °C durante 1h e depois resfriados em dessecador para determinação de suas massas. Para isso, uma amostra de 1,5 g foi posta no cadinho e mantida em mufla por 4h a uma temperatura de 600 °C. As amostras calcinadas foram resfriadas em dessecador até temperatura ambiente para então serem pesadas (Figura 3.8). A análise foi realizada em duplicata, e o cálculo de teor de cinzas %TZ foi calculado conforme a Equação 3.8, onde P_{cz} é a massa referente a cinza obtida e P_i a massa da amostra inicial.

$$\%TZ = \frac{P_{cz}}{P_i} * 100 \quad (3.8)$$



Figura 3.8 - cinzas obtidas após calcinação.

Análise térmica:

A técnica de termogravimetria (TG) permite observar a perda de massa de uma amostra em função da temperatura, que pode ser interpretada como a dessorção, ab-

sorção, oxidação, redução, sublimação, vaporização e decomposição da amostra. Cada curva termogravimétrica representa a sequência de reações físico-químicas que ocorrem num intervalo de temperatura estabelecido e cada curva é característica de um composto. As variações de percentagem de massa resultam da formação e/ou ruptura de ligações químicas a elevadas temperaturas que ocasionam a liberação de voláteis [84]. No entanto, nem todas as transições resultam em perda de massa, ou seja, fusão, cristalização e transição vítrea não são observadas por esta técnica. Para estas, utiliza-se uma outra técnica complementar de calorimetria diferencial de varrimento (DSC), a qual observa a variação de temperatura com o aquecimento a uma taxa constante, onde se registram variações como a temperatura de transição vítrea e a temperatura do início de degradação, o que resultam em picos endotérmicos ou exotérmicos, que geram um gráfico de fluxo de calor em função da temperatura. Os resultados de ambas técnicas são lidos ao mesmo tempo, comparando-se ainda dados da TG com sua derivada (dTG) para uma melhor interpretação dos resultados. Essa técnica é comumente utilizada para caracterizar a estabilidade térmica de polímeros. Assim, as amostras foram caracterizadas a fim de verificar as temperaturas de decomposição e/ou degradação das cadeias dos componentes das amostras em questão.

As análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento SDT Q 6000 V 20.9 no Laboratório Lamac-UFAM, porta-amostra de alumina, razão de aquecimento de 10 °C/min, sob fluxo de Nitrogênio de 30 mL/min, num intervalo de temperatura ambiente até 800 °C.

Análise de Difração de Raios X (DRX):

Esta técnica é utilizada para caracterizar principalmente a estrutura do material, determinando se o material é cristalino, semicristalino ou não cristalino. É empregada também para análises químicas, medidas de tamanho de cristalito, simetria de Bravais, determinação da orientação de cristais, as fases do material a composição das fases e suas concentrações relativas [85].

Quando uma radiação eletromagnética com comprimento de onda na mesma ordem de grandeza das distâncias interatômicas atinge um material, ocorrem vários fenômenos. No caso da difração, ocorre um espalhamento coerente pela matriz atômica para ângulos específicos de incidências que é absorvido e reemitido imediatamente, produzindo uma interferência construtiva, como se cada átomo se comportasse como um espalhador pontual coerente. Assim, o feixe de raios X incidido na superfície de um material com ângulo (θ) será difratado pelos átomos do plano atômico superficial e pelos planos atômicos subjacentes com o mesmo ângulo de incidência (Figura 3.9). O fenômeno de difração de raios X é expresso pela Lei de Bragg (Equação 3.9), que relaciona o ângulo de incidência (θ) com comprimento de onda (λ) para várias ordens de reflexão (n) e a distância

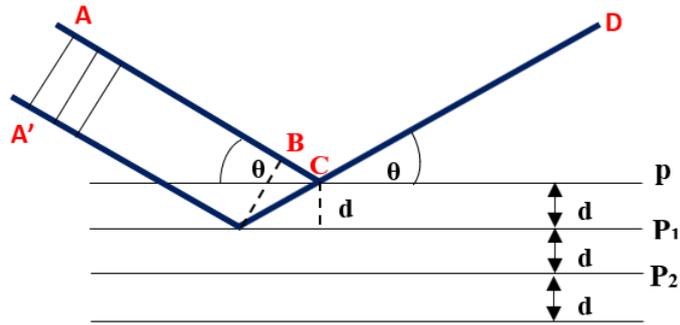


Figura 3.9 - Difração de raios X pelos planos atômicos.

interplanar (d) para o conjunto hkl [86].

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.9)$$

Numa análise de DRX, os raios X incidem a amostra sob diferentes ângulos, o que possibilita que a difração ocorra em diferentes planos (hkl). O número de fótons difratados na unidade de tempo, é contado e registrado, valor que constitui a intensidade de difração. Como resultado da análise tem-se o difratograma de raios X, onde as interferências construtivas são representadas por picos assinalados no eixo das abscissas que se relacionam com suas respectivas intensidades assinaladas no eixo das ordenadas [87, 88].

As medidas de difração de Raios X foram realizadas no Laboratório de Materiais da Universidade Federal do Amazonas (UFAM), no difratômetro Empyrean da Panalytical, usando a radiação $K\alpha Cu$ operando com a tensão e corrente de 40 kV e 4 mA, respectivamente. As medidas foram realizadas no intervalo $2\theta = 5^\circ - 60^\circ$, passo de 0,01 e 5 s/passos. Esta análise foi realizada com o objetivo de determinar o tipo de celulose extraída, estimar o teor de cristalinidade através da ferramenta Peak Fitting a partir dos dados obtidos no difratograma, os parâmetros da cela unitária e o tamanho e forma dos cristalitos que constituem as regiões cristalinas da celulose.

Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV):

Esta técnica é utilizada para a obtenção de imagens de alta resolução da superfície de uma amostra. Sucintamente, a técnica consiste na incidência de um feixe de elétrons primários de baixa energia, na ordem de < 50 eV, que varrem a superfície do substrato acarretando a emissão de um feixe de elétrons, denominados secundários, provenientes da superfície do substrato. O feixe primário varre uma pequena zona da amostra e o feixe pode penetrar a amostra perpendicularmente à região ativada, resultando na emissão secundária simétrica em torno do eixo, mas se o ângulo de incidência do feixe primário

for alterado, a zona ativada muda de posição e conseqüentemente a distância percorrida pelos elétrons secundários também será alterada, mudando o sinal gerado no detector. Dessa forma, a morfologia da amostra é obtida com uma aparência tridimensional o que contribui na análise da imagem que pode ser ampliada até 5000 mil vezes, onde os pontos mais brilhantes são os mais altos da superfície.

As imagens de MEV obtidas das amostras CNL e CL foram utilizadas para estimar o diâmetro das fibras de celulose através do Programa ImageJ 1.48 [89], o qual utiliza-se de vários algoritmos incluindo o algoritmo de fusão de regiões estatísticas [90]. Através desses algoritmos, os ruídos são eliminados e a área da fibra, em pixels, é dividida pelos comprimentos das linhas centrais, em pixels, resultando em um valor sem unidade que é equivalente ao diâmetro médio das fibras (comprimento da fibra x diâmetro = área da fibra). A imagem selecionada para realizar a estimativa é geralmente dividida em quatro quadrantes, e em cada quadrante são coletadas em torno de 25 a 50 medidas. Finalmente, é gerado o histograma do diâmetro de fibra através da obtenção da distribuição dos diâmetros das fibras. A imagem segmentada é transformada em um algoritmo de transformação de distância euclidiana [89] (comando Mapa de Distância no ImageJ). Esse algoritmo pega um pixel de fibra e localiza a distância até o furo de malha ortogonal mais próximo usando a raiz quadrada da soma do quadrado das distâncias verticais e horizontais para o furo e então transforma o pixel de fibra em um valor de escala de cinza igual a essa distância, o que resulta em uma imagem em escala de cinza em vez de preto e branco. O valor em escala de cinza é encontrado em cada interseção da linha central, e os valores de raio dentro dessa faixa são subtraídos da linha central. Os demais valores são então encontrados e multiplicados por 2 para obter o valor de todos os diâmetros que não estão em uma área de interseção. O histograma subsequente de valores de escala de cinzas é então localizado e colocado em um arquivo .csv (Comma-Separated Values) juntamente com a média geral, desvio padrão, mediana e modo de todos os valores de diâmetro selecionados na imagem [91].

Para determinar a morfologia das amostras foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Varredura da Carl Zeiss, modelo Sigma equipado com canhão de elétrons por emissão de campo, localizado no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise (LMEA) do Instituto de Física de São Carlos (IFSC) da Universidade de São Paulo.

Análise de Espectroscopia na região do Infravermelho (Fourier Transform Infrared Spectroscopy- FTIR):

É uma ferramenta fundamental para investigar grupos funcionais, elucidar estruturas para identificação de materiais tanto orgânicos quanto inorgânicos. A absorção na região do infravermelho ocorre porque as moléculas absorvem as frequências que são equivalentes aos níveis de energia das mesmas, e a energia absorvida aumenta a amplitude

dos movimentos vibracionais das ligações nas moléculas, conhecidos como níveis vibracionais. No entanto, apenas as ligações que têm um momento dipolo são capazes de absorver radiação no infravermelho [92]. As interações moleculares e/ou atômicas com a radiação eletromagnética no processo de vibração molecular são registradas na forma de bandas de absorção, que fornecem evidências da presença de grupos funcionais na amostra. A intensidade de absorção depende da diferença do momento dipolar da ligação enquanto que os números de onda de absorção do modo de vibração dependem da força da ligação química entre dois átomos [93]. Assim, determinados grupos originam bandas que ocorrem praticamente na mesma frequência independentemente da estrutura molecular. Essas bandas são características de específicos grupos funcionais, e a análise do espectro juntamente com pesquisas em tabelas de correlação permitem caracterizar a função química do material analisado. As posições das bandas no espectro podem ser apresentadas em número de ondas na unidade de centímetro inverso ($4000-400\text{ cm}^{-1}$) ou micrômetros ($2,5-16\text{ }\mu\text{m}$) [94].

A técnica de FTIR foi utilizada para identificar os grupos funcionais presentes nas três amostras e investigar as mudanças estruturais no tratamento da casca da banana para obtenção da celulose e da celulose após a liofilização, além de identificar as bandas de absorção dos espectros da casca da banana *in natura*. Essa análise foi feita com range de varredura de $400 - 4000\text{ cm}^{-1}$, 64 scans, resolução de 1 cm^{-1} , modo transmitância em espectrofotômetro da marca Shimadzu com software IRPrestige-21 no laboratório HUB, Universidade Estadual do Amazonas (UEA).

Estimativa do percentual de cristalinidade:

A cristalinidade da celulose é um parâmetro muito importante para interpretar as mudanças decorridas de tratamentos físicos e/ou químicos, além das propriedades mecânicas da celulose, ou seja, representa uma característica fundamental para determinar sua aplicação. Um exemplo é a flexibilidade das fibras de celulose que diminuem com o aumento da cristalinidade, a alta estabilidade térmica observada em celulose com cristalinidade elevada, todas essas características são importantes para seu uso como reforço, ou em biocompósitos, ou ainda com a finalidade de verificar se determinada celulose é promissora para produção de nanocristais de celulose [95–97].

Por se tratar de um polímero, a celulose difere dos materiais cristalinos convencionais como metais e cerâmicas, devido às ligações de ponte de hidrogênio que desempenham um papel importante tanto no direcionamento do empacotamento quanto nas propriedades físicas da celulose [58]. A celulose não apresenta divisões claras de regiões cristalinas e não cristalinas, porque as microfibrilas que a compõe são uma sequência de cristais de celulose ligados por domínios desordenados ou amorfos [98]. O método bem difundido para determinar a cristalinidade relativa da celulose é o de Segal, que consiste na análise

dos difratogramas resultantes da técnica de difração de raios X do pó. O método parte da premissa que na celulose há dois componentes, um cristalino e outro não cristalino, a parte cristalina do material é representada pela altura do pico mais alto e a parte não cristalina do material é representada pela altura da intensidade mínima entre os picos principais, o Índice de Cristalinidade (IC) é a diferença entre essas duas intensidades, divididas pela intensidade do pico mais intenso [99]. A estimativa se dá através da intensidade máxima do pico (I_c) conforme a Equação 3.10, com índice de Miller (200) em $2\theta \approx 22-24^\circ$, que representa a contribuição cristalina, e pela intensidade (I_{am}) em $2\theta \approx 18^\circ$, no vale situado entre os picos das reflexões (200) e (110), referente a contribuição não cristalina [100].

$$\%IC = \frac{I_c - I_{am}}{I_c} * 100 \quad (3.10)$$

Existem outras maneiras de estimar a cristalinidade de um material, como o método de Segal, Espectroscopia de Infravermelho [101], por Rietveld, Ressonância Magnética Nuclear (RNM) [102], deconvolução Lorentiziana e através da subtração da contribuição amorfa a partir do difratograma obtido da técnica de DRX se utilizando da amorfitização da celulose [103]. Todos esses métodos, apesar de não acordarem com os mesmos resultados, são aplicados em materiais semicristalinos onde a porção cristalina não é bem definida. Dentre esses, a deconvolução de picos a partir das informações dos dados de DRX é frequentemente aplicada onde *backgrounds* lineares são ajustados a um perfil simulado baseado na convolução de picos que representam reflexões cristalinas e um pico largo que representa a reflexão não cristalina. O grau de cristalinidade é estimado através da razão entre a soma das áreas dos picos cristalinos e a área total, incluindo a fração não cristalina conforme a Equação 3.11, onde $\%C$ é a cristalinidade aparente, I_{cr1} é a área deconvoluída do pico 1, I_{cr2} é a área deconvoluída do pico 2 e assim sucessivamente, I_{non-cr} é relativo a área não cristalina.

Neste trabalho a determinação das áreas dos picos dos difratogramas obtidos para celulose liofilizada e não liofilizada foram analisadas através da ferramenta *Peak Fitting Module* do programa Microcal Origin versão 7.5. A função utilizada para os ajustes foi a Gaussiana [104].

$$\%C = \frac{I_{cr1} + I_{cr2} + I_{cr3} \dots + nI_{cr}}{I_{cr1} + I_{cr2} + I_{cr3} \dots + nI_{cr} + I_{non-cr}} * 100 \quad (3.11)$$

Método de Le Bail:

Este método de refinamento de difração de raios X é também conhecido por ‘Profile Matching’ [105]. É um método muito prático que não necessita de tantas informações estruturais do material a ser analisado, facilitando o estudo de materiais onde se desconhece ou sabe-se pouco sobre os parâmetros estruturais. Os dados de entrada são o grupo espacial e os parâmetros de rede aproximados. Todos os parâmetros, salvo as intensidades observadas, estimadas pela fórmula interativa de Rietveld [106], são refinados através do método dos mínimos quadrados conforme a Equação 4.2:

$$M = \sum w_i (y_{(obs)t} - y_{(cal)t})^2 \quad (3.12)$$

onde, i representa o número total de pontos no difratograma, $y_{(obs)t}$ refere-se à intensidade medida num ponto i , $y_{(cal)t}$ é a intensidade calculada nesse ponto e w_i é o peso de cada intensidade do perfil, sendo $w_i = 1/y_i^2$. A função de perfil do pico utilizada neste trabalho foi a modificada por Thompson-Cox-Hastings [107]. A parametrização dos esféricos harmônicos teve o intuito de explicar a anisotropia cristalítica, e os perfis de difração obtidos chamados de experimentais, foram ajustados aos teóricos ou ‘calculado’ de um banco de dados. No caso deste trabalho, foram obtidos do trabalho de Nishiyama et al (2003) [51], com os seguintes parâmetros iniciais: Estrutura triclinica, grupo espacial P_1 , parâmetros da cela unitária a - 1.0400 nm, b - 0.6717 nm, c - 0.5962 nm, $\alpha - 80.37^\circ$, $\beta - 118.08^\circ$ e $\gamma - 114.80^\circ$. O método foi realizado através do Software *FullProf* no ambiente WinPlotr [108].

Liofilização:

É um processo de secagem, onde geralmente o solvente é a água que é removida por sublimação seguida de dessecamento até que os níveis de umidade residual da amostra sejam suficientemente capazes de impedir o desencadeamento de reações químicas, físicas e biológicas. A remoção da água baseia-se no princípio da sublimação do gelo sob pressão reduzida [109]. O processo de liofilização se divide em três etapas: congelamento, secagem primária e secagem secundária. Segundo Cameron, P (Ed.) (1997) [110], o congelamento é a etapa mais crítica do processo porque é durante essa etapa que a amostra é imobilizada e as reações químicas e biológicas são interrompidas. Um congelamento rápido gera cristais de gelo pequenos, congelamento mais lento gera cristais maiores os quais conduzem uma rápida sublimação da água durante a secagem primária, a medida que a secagem secundária ocorre de forma mais lenta devido superfícies de áreas menores o que limita a dessecamento da água durante essa etapa [111].

Neste trabalho a celulose foi congelada a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, depois foi liofilizada durante 72 h, no Liofilizador modelo Enterprise I.

Resultados e Discussões

4.1 Método de extração empregado vs métodos convencionais de extração de celulose

Em escala industrial ou em bancada, existem inúmeros métodos de extração da celulose, químicos, mecânicos e enzimáticos além da associação desses. No entanto, o mais aplicado tanto na pesquisa quanto na indústria é o método químico de extração. O método mais difundido é o processo de extração químico Kraft, que faz uso de NaOH e Na₂S, outros processos químicos utilizam, sulfito juntamente com outros compostos como: Ca(OH)₂, NaOH, NH₄OH etc, este processo de sulfito é muito agressivo devido os componentes empregados e pela dificuldade de regeneração dos produtos químicos e conseqüentemente a poluição que estes causam nas águas. Não deixando de citar o processo químico a base de sulfato, que é muito semelhante ao processo Kraft, mas em condições mais severas, porque a concentração de soda e de sulfeto são maiores, além do tempo de cozimento da polpa de celulose ser maior a temperatura é mais elevada. Após o processo de extração, a celulose passa pelo processo de branqueamento, que usualmente começa com um tratamento da celulose com cloro, seguido por mais uma extração alcalina, sucessivamente são aplicadas várias seqüências de tratamento onde se alteram o dióxido de cloro, o hipoclorito e a soda cáustica, pode-se aplicar também peróxido de hidrogênio [81].

Não só no Brasil, mas no mundo, o processo químico de extração mais utilizado é o processo Kraft, este método elimina aproximadamente 90% de lignina, por essa eficiência ele é amplamente aplicado, no entanto, gera um efluente de alta carga orgânica conhecida como “ licor negro”. O efluente gerado a partir desse processo, é altamente alcalino com pH aproximadamente 12, além de apresentar alta concentração de espécies fenólicas, devido as várias etapas de tratamento utilizando-se cloro, hipoclorito de sódio e NaOH, é formado ainda um grupo de compostos de estrutura diversa, denominado “clorolignina”, este é responsável por poluir as águas através da alta demanda bioquímica de oxigênio que é despejada por meio dos efluentes fortemente coloridos, carregado de fenóis clorados, derivados de catecol, dioxinas, guaiacol com efeito tóxico e/ou genotóxicos [112], além de cor, turbidez, sólidos suspensos e baixa concentração de oxigênio dissolvido. Fatores que apresentam toxicidade para diversos organismos aquáticos e alta resistência à degradação

microbiana que ocorre naturalmente nos cursos de águas. As mesmas etapas do processo kraft, se aplicam aos demais métodos de extração, a saber: Cl_2 com notação (C1), extração alcalina, notação (E1), hipoclorito notação (H), dióxido de cloro de notação (D1), extração alcalina, notação (E2) e dióxido de cloro, notação (D2), cada etapa é identificada por uma notação, vale ressaltar que a ordem e o número de repetições das etapas podem variar, mas o ponto central é visualizar a quantidade de etapas e de reagentes utilizados, e notar que para cada etapa um efluente é gerado, ou seja, o processo de obtenção de celulose, ainda causa um impacto ambiental considerável devido os reagentes utilizados e ao volume de água utilizado, que gera em torno de 62 milhões de metros cúbicos de efluentes [112].

O método apresentado neste trabalho, aplicou como etapa de extração de polpa de celulose utilizando apenas uma solução de baixa concentração de NaOH (5%), não incluindo qualquer tipo de ácido, sulfito ou sulfato (Figura 4.1).

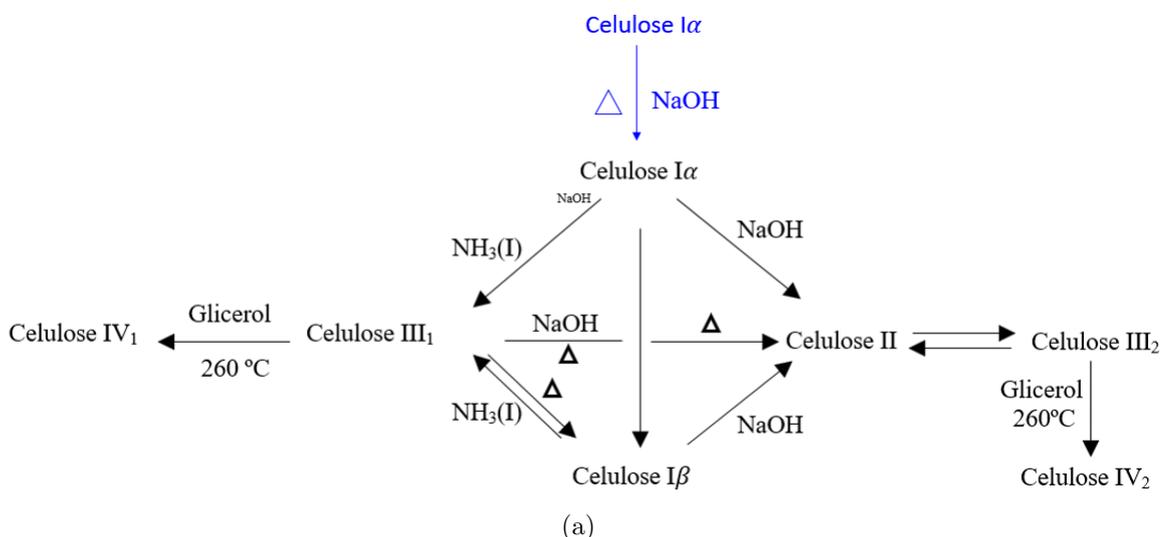


Figura 4.1 - Rota de extração de celulose, incluindo a proposta apresentada neste trabalho.

Na segunda etapa referente ao branqueamento, foram utilizados clorito de sódio, ácido acético e água destilada. O ácido acético, em comparação com os demais ácidos comumente empregados, não apresenta risco ambiental elevado, especialmente em baixas concentrações. Além disso, a etapa de branqueamento apesar de ter sido repetida 3 vezes, só foi lavada no final do processo, evitando assim, o desperdício de água e a contaminação de um maior volume de efluente. Em comparação com os processos relatados acima, este método visou a simplicidade, redução da quantidade de reagentes, de água, de etapas e de concentração de reagentes, a fim de minimizar os impactos ambientais nos cursos de água. Com a redução do número de reagentes e suas concentrações, o efluente ficaria supostamente com agentes clorados, porque a alcalinidade não seria um problema devido a baixa concentração do NaOH utilizado, além dos fatores já esperados e que podem ser tratados mais facilmente como a cor, turbidez e sólidos solúveis, não apresentando risco

tóxico ou genotóxico ao meio ambiente no geral.

4.2 Constituintes da casca da banana prata *in natura*

A composição das fases constituintes das espécies vegetais, incluindo a *Musa* spp, pode variar dentro de uma mesma espécie devido às condições edafoclimáticas, que incluem o tipo de solo, temperaturas, época de colheita, estágio de maturação, dentre outros fatores [10]. A composição dos principais constituintes da casca da banana *in natura* foi determinada em percentual e está listada na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Composição química da casca da banana prata *in natura*

Componente	Valor médio (%)
Celulose	23±0.01
Hemicelulose	10±0.01
Lignina total-Klason	32±0.07
Extrativos	45±0.02
Solúveis em água fria	40±0.09
Umidade	04±0.30
Cinzas	15±0.01

Os valores percentuais de celulose, hemicelulose e lignina, estão de acordo com trabalhos anteriores, conforme mostra a Tabela 4.2, observa-se que para a celulose, os valores foram inferiores aos obtidos neste trabalho, salvo a porcentagem encontrada para a celulose por Aregheore (2005) [113], o qual apresentou valores bem próximos para hemicelulose (10.1%) e cinzas (12.3%) e uma porcentagem de celulose (25.6%) maior em comparação com os demais trabalhos apresentados nas tabelas 4.1 e 4.2, com isso é possível notar que a variedade influi muito na fração de cada componente, para a variedade banana-da-terra, os valores de hemicelulose são menores que os da banana, isso se deve possivelmente a fatores genéticos que afetam tanto quantitativamente quanto qualitativamente a fração de carboidratos presentes na casca das bananas, alterando a atividade enzimática que ocorre na síntese e degradação da hemicelulose [114]. No entanto, as diferenças dos valores obtidos entre os componentes não é devido somente a variedade, mas também a fatores como solo, sazonalidade e clima, estes interferem diretamente na composição química das bananas [115]. Apesar dos fatores que contribuem para as diferentes composições químicas, a celulose obtida para a banana prata (23%) é semelhante as obtidas por outros autores para a mesma variedade como foi mencionado e mostrado na Tabela 4.2. Outro fator importante é o estágio de maturação da fruta, a porcentagem da celulose e dos demais componentes varia de acordo com o estágio de maturação, e no caso da banana prata utilizada neste trabalho, as cascas eram de frutos maduros o que pode explicar o valor relativamente baixo encontrado para a celulose, visto que durante o amadurecimento ocorre a síntese enzimática, própria de frutas, que provoca a degradação

parcial da celulose em monossacarídeos [10,116]. A lignina apresentou um valor elevado e maior que o da celulose, isso pode ser atribuído ao tratamento alcalino que não se mostrou eficiente na eliminação da lignina mas em comparação com a banana-da-terra, a banana geralmente apresentou valores maiores para a lignina [13].

Tabela 4.2 - Composição química da casca de banana e banana-da-terra

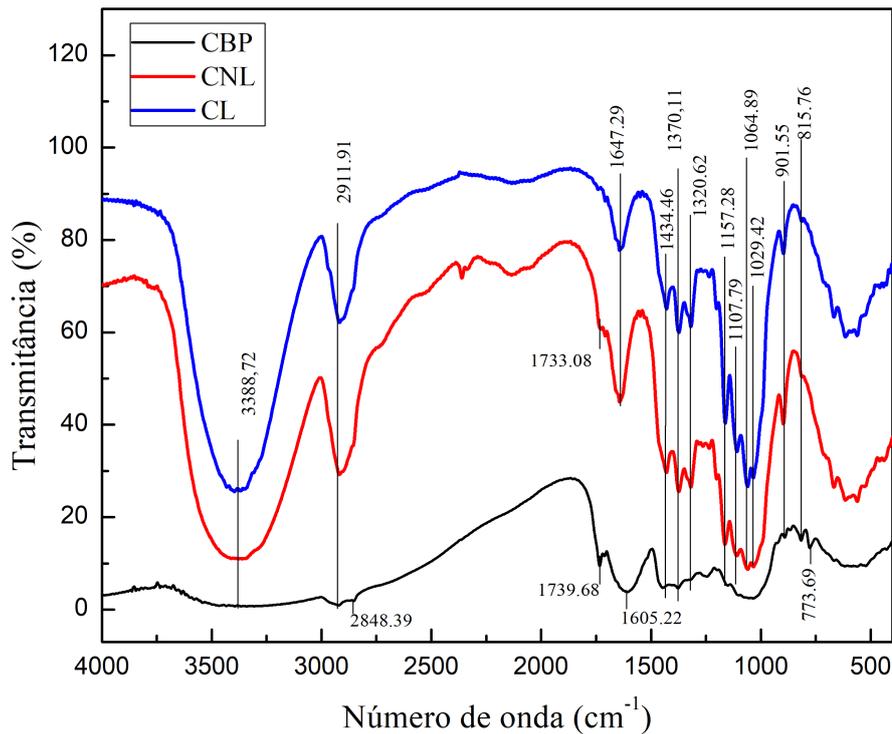
[HTML]CBCEFB Variedade	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)	Cinzas (%)	Fonte
banana	11.1	5.4	-	13.4	[116]
banana	25.6	10.1	-	12.3	[113]
banana	7.6-9.6	6.4-9.4	6.0-12.0	-	[117]
banana	9.6	7.3	6.0	-	-2* [10]
banana-da-terra	7.8	1.3	16.8	-	
banana-da-terra	7.5	-	7.9	0.01	[13]
banana-da-terra	10.5	14.0	-	10.8	[118]

4.3 Análise de FTIR

Os espectros de FTIR das amostras casca da banana prata (CBP), celulose não liofilizada (CNL) e celulose liofilizada (CL) estão apresentados na Figura 4.2. A Tabela 4.3 mostra as principais bandas identificadas nos espectros de FTIR.

Através da análise dos espectros, observou-se uma banda larga na amostra CBP, a mesma banda se mostra larga e intensa nas amostras CNL e CL na região de 3388 cm^{-1} , a qual é atribuída à deformação axial dos grupos hidroxilas, sendo que, a maior absorção observada de grupos OH em um estudo envolvendo a celulose, hemicelulose e lignina, foi atribuída à celulose [59].

Foi observada uma diferença de intensidade de absorção entre as amostras CNL e CL de 42% nessa banda, corroborando com a retirada de água na faixa de 3388 cm^{-1} [119, 120]. As bandas em 2911 cm^{-1} se intensificam nas amostras CNL e CL quando comparadas à amostra CBP, a qual está relacionada aos estiramentos das ligações O-H e C-H presentes nas moléculas da celulose, confirmando a eficiência do processo de extração proposto nesse trabalho [121]. Em 1733 cm^{-1} há duas bandas de absorção, uma mais evidente na amostra CNL e outra bem sutil na amostra CL, atribuída à deformação axial de grupos carboxílicos e ligação C=O presentes na lignina [61, 122]. A banda em 2848 cm^{-1} é relativa ao estiramento das ligações C-H, características não somente da celulose, mas nesse caso também da hemicelulose [123]. Na amostra CBP há uma banda que praticamente não aparece nas amostras CNL e CL, localizada em 1739 cm^{-1} , a qual é atribuída à ligação C=O dos grupamentos acetil e éster, entre os grupos carboxílicos dos ácidos ferúlico e p-cumárico da lignina e /ou da hemicelulose [124]. Esse fato evidencia que o processo de extração proposto, eliminou boa parte da lignina e hemicelulose, o que



(a)

Figura 4.2 - Espectro FTIR da CBP, CNL e CL.

justifica a diminuição drástica dessa banda nas amostras de celulose. Além disso, após o processo de liofilização, a celulose se apresentou ainda mais evidente devido à retirada das moléculas de água. A banda em 1605 cm^{-1} é notável apenas na amostra CBP, esta banda é relativa aos anéis aromáticos e grupos carbonilo conjugados presentes na lignina, mostrando que a lignina teve uma remoção não completa, no entanto perceptível [125]. As bandas de absorção em torno de 1647 cm^{-1} presente nas amostras CNL e CL, referem-se ao modo de flexão das moléculas de água absorvidas, devido a uma forte interação entre celulose e água, ou seja, ao dobramento O-H da água absorvida, aparecendo mais intensa na amostra CNL em comparação à CL, isso faz sentido, porque as moléculas de água absorvidas foram retiradas através do processo de liofilização [126–128]. É notável o aumento de intensidade das bandas em 1434 cm^{-1} , 1370 cm^{-1} e 1320 cm^{-1} nas amostras CNL e CL. Essas bandas são atribuídas aos dobramentos, CH_2 e O-H, os quais estão associados às vibrações moleculares da celulose [120]. Nas bandas de absorção em 1157 cm^{-1} e 1107 cm^{-1} , observa-se vibrações de estiramento antissimétrico C-O presentes na celulose [61]. As bandas 1064 cm^{-1} e 1029 cm^{-1} presentes nas amostras CNL e CL, são relativas ao estiramento (C-O-C) devido à presença de xilana associada à hemicelulose [123, 129]. A banda média em 901 cm^{-1} , que representa a frequência do grupo C_1 ou a frequência do anel, é característica das ligações β -glicosídicas entre as unidades de açúcar e a banda em 773 cm^{-1} aparece somente na amostra CBP, a qual é relativa às deformações C-H

presentes na lignina, essa banda aparece somente na amostra CBP porque essa amostra não passou por nenhum processo de remoção de lignina [123, 130]. As bandas em 815 cm^{-1} correspondem às ligações dos anéis aromáticos presentes na lignina, isso explica as baixas intensidades dessa banda nas amostras de celulose que passaram pelo tratamento de remoção de lignina [61, 131].

Tabela 4.3 - Resumo das principais bandas de vibrações no infravermelho observadas nas amostras CBP, CNL e CL respectivamente.

[HTML]CBCEFB [HTML]CBCEFB -2*[HTML]CBCEFB	[HTML]CBCEFB Número de onda (cm^{-1})	[HTML]CBCEFB Amostras		
		[HTML]CBCEFB CBP	[HTML]CBCEFB CNL	[HTML]CBCEFB CL
3388		x	x	
2911		x	x	
2848		x	x	
1739		x	x	
1733		-	x	
1647		-	x	
1434/1370 /1320		-	x	
1157/1107		x	x	
1064/1029		-	x	
901		x	x	
773		x	-	
815		x	x	

A análise de FTIR foi importante nesta pesquisa pois permitiu a comprovação de que o processo de extração alcalina (mercerização) proposto foi eficiente para a obtenção de celulose a partir da casca da banana prata *in natura*, sendo possível identificar precisamente o material obtido a partir das vibrações moleculares de seus grupamentos químicos. Por outro lado, também foi possível verificar que as moléculas de água na amostra CNL coexistem no material juntamente com a celulose, lignina e hemicelulose. Esse fato justifica a inclusão de um processo de liofilização da amostra CNL para a verificação de possíveis modificações/alterações moleculares na celulose devido à presença e subsequente retirada de água inter/intramolecular. Esta técnica também mostrou que, embora o processo de mercerização proposto tenha sido eficiente para a obtenção de celulose, ainda é possível observar um percentual de lignina e hemicelulose coexistindo com a celulose extraída. Esse fato é frequentemente reportado em literatura [13, 123], uma vez que a retirada completa de lignina e hemicelulose não é um procedimento simples, uma vez que a estrutura molecular da celulose pode ser drasticamente danificada/alterada quando se tenta retirar esse percentual de lignina e hemicelulose remanescente. Preliminarmente, pode-se afirmar que o ônus de se utilizar um processo quimicamente menos agressivo de

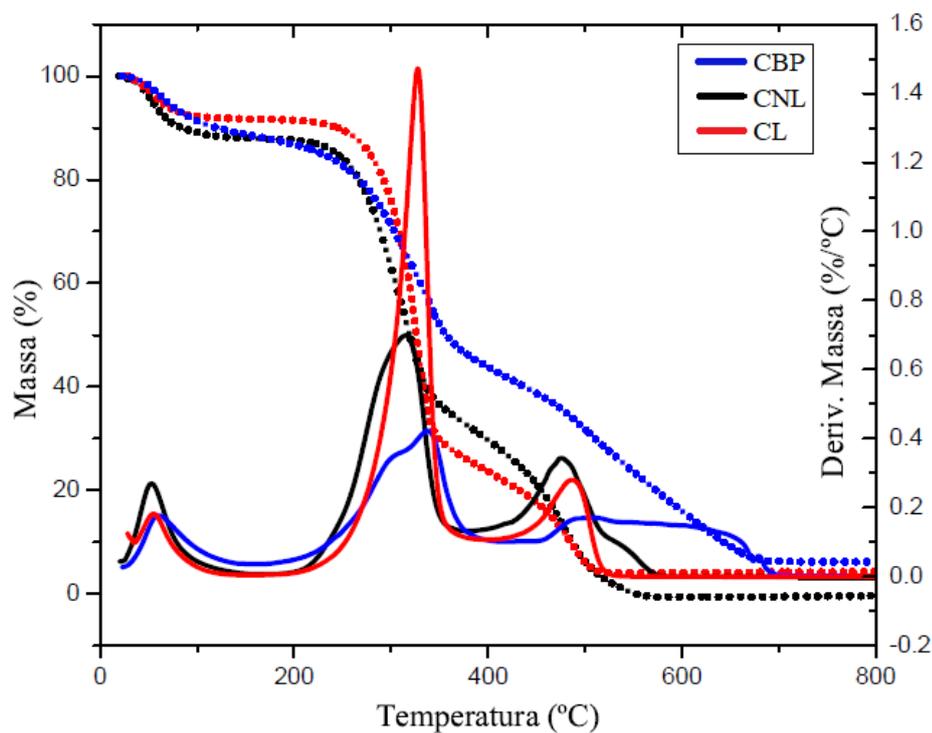
obtenção de celulose, como o proposto nesta pesquisa, é a permanência das fases lignina e hemicelulose coexistindo no material obtido. Por outro lado, o bônus é a preservação da celulose nativa, do tipo I α , como será mostrado nos capítulos seguintes.

4.4 Análise de TGA/dTG e DSC

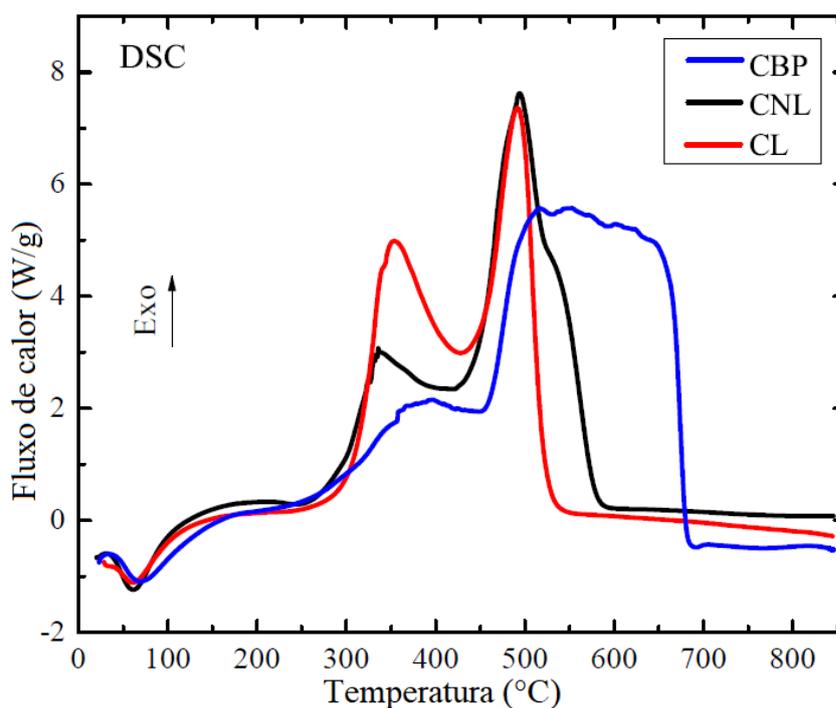
As análises Termogravimétricas (TGA/dTG) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) foram utilizadas para descrever o comportamento térmico das amostras de celulose não liofilizada (CNL) (curva preta), celulose liofilizada (CL) (curva vermelha) e a casca da banana prata *in natura* (CBP) (curva azul).

Na Tabela 4.4 estão listadas as informações extraídas a partir do comportamento térmico das amostras CNL, CL e CBP. A Figura 4.3 a) mostra a sobreposição das curvas termogravimétricas (TG) e das curvas de dTG das amostras CNL, CL e CBP. A Figura 4.3 b) mostra as curvas de DSC das amostras CNL, CL e CBP.

Com relação à análise do comportamento termogravimétrico (TGA/dTG) das amostras CNL, CL e CBP, as curvas apresentaram três estágios de decomposição bem definidos. A amostra CBP apresentou o primeiro estágio de decomposição térmica entre 46°C e 91°C, resultando em 11% de perda mássica, a qual é atribuída à eliminação de água superficial não ligada presente na amostra. O segundo estágio consecutivo de decomposição térmica da hemicelulose seguida da decomposição da celulose foi observado na faixa de 200°C a 372°C, relacionado à maior perda de massa, em torno de 42%, semelhante à faixa de decomposição da celulose relatada na literatura, que ocorre na faixa de 300°C a 400°C [133, 134]. O terceiro estágio de decomposição térmica se inicia em 420°C e está relacionado à decomposição da lignina [59]. As curvas de DSC para a amostra CBP mostram o primeiro evento de natureza exotérmica localizado em torno de 60°C, e corresponde à perda de água superficial não ligada. O segundo evento se inicia consecutivamente em torno de 250°C, e está relacionado à decomposição da hemicelulose [100, 135]. Segundo alguns autores, a hemicelulose se decompõe em água e em unidades monoméricas que produzem compostos voláteis, metanol e ácido acético entre 190°C e 400°C [59, 100, 135]. Consecutivo à degradação da hemicelulose, ainda referente ao segundo evento exotérmico, nota-se a decomposição da celulose localizado entre 300°C e 372°C, intimamente relacionada às quebras de ligações glicosídicas, gerando subprodutos como carbono, cinzas, monóxido de carbono, dióxido de carbono e água. Em temperaturas ainda mais elevadas, a celulose se decompõe em compostos voláteis (líquidos orgânicos, alcatrão e levoguclo-san) [59]. Sua decomposição pode variar entre 300°C a 430°C, com perda mássica de 46 a 50% [59] [133, 134]. Isso explica a proximidade do intervalo térmico de decomposição da hemicelulose e celulose. O terceiro evento pode ser verificado entre 450°C a 640°C, através de uma série de picos exotérmicos não definidos. No entanto, essa faixa de decomposição



(a)



(b)

Figura 4.3 - a) Curvas referente a análise térmica TG/dTG das amostras CBP, CNL e CL respectivamente; b) Curvas referentes a análise de DSC das amostras CBP, CNL e CL respectivamente

pode ser atribuída principalmente à decomposição térmica da lignina presente na casca da banana prata *in natura*. A decomposição da lignina se dá em um amplo intervalo, que pode variar entre 100°C e 900°C, devido à quantidade de seus anéis aromáticos e ramifica-

ções [136,137]. Por ser o componente menos susceptível à degradação, sua decomposição requer temperaturas mais elevadas para alcançar a pirólise, produzindo como subprodutos uma quantidade maior de carvão e alcatrão, quando comparada à pirólise da celulose [59].

Analisando as informações apresentadas nas curvas de TGA/dTG da amostra CNL, foi possível observar que, para o primeiro evento endotérmico no intervalo entre 43°C e 99°C, a perda de massa referente à retirada de água superficial não ligada foi de 12%. O segundo estágio de decomposição térmica entre 207°C a 357°C, está relacionado à decomposição da celulose, resultando em 52% de perda mássica. O terceiro estágio entre 380°C e 500°C, está relacionado à decomposição da lignina. Na curva de DSC é observado um evento endotérmico em aproximadamente 62°C relacionado à perda de água superficial não ligada. Um segundo evento é observado através da presença de um pico exotérmico entre 252°C e 400°C, relativo à decomposição da hemicelulose, seguida da decomposição da celulose. O terceiro evento exotérmico ocorre entre 450°C e 570°C e é referente à decomposição da lignina. O ombro observado neste evento, entre aproximadamente 550°C e 600°C, pode ser atribuído à decomposição de resíduos carbonáceos oriundos da pirólise da lignina [136,137].

As curvas de TG/dTG da amostra CL revelam a perda mássica de 7% devido à eliminação de água superficial não ligada no primeiro estágio de decomposição térmica, observado entre 45°C e 97°C. No segundo estágio de decomposição térmica, entre 230°C e 362°C, houve um aumento acentuado de perda mássica, em torno de 64%, a qual foi atribuída à decomposição da celulose. No terceiro estágio de decomposição térmica, entre 437°C e 532°C, o intervalo de temperatura de degradação é menor quando comparado aos perfis térmicos das amostras CBP e CNL. A curva de DSC corrobora com os resultados termogravimétricos mencionados acima, apresentando um evento endotérmico em 62°C referente à perda de umidade, e mais três eventos exotérmicos, sendo que o primeiro bem sutil em 261°C é relativo à decomposição da hemicelulose, seguido da decomposição da celulose, que finaliza em 430°C. O terceiro evento exotérmico se dá entre 450°C a 555°C e é correspondente à decomposição da lignina [136,137]. Na curva de DSC da CL não é mais observado o ombro localizado entre 550°C e 600°C presente na CNL. Isso se dá ao fato de que a lignina pode ter se tornado mais susceptível à degradação com a retirada de água através do processo de liofilização. Esse procedimento promoveu a retirada das moléculas de água da celulose, ocorrendo, por consequência a eliminação de interações moleculares que ocorriam entre as moléculas e água, e a própria lignina, aumentando seu o intervalo térmico de decomposição, uma vez que um maior número de ligações precisava ser quebrada.

Através dos resultados de TGA/dTG e DSC foi possível observar que o processo de extração da celulose não removeu completamente a hemicelulose e a lignina presentes

Tabela 4.4 - Informações da Análise Térmica TG/dTG e DSC das amostras CBP, CNL e CL.

[HTML]DAE8FC Amostras	1° Evento °C	Perda de massa	Natureza do pico	2° Evento °C	Perda de massa	3° Evento °C	Perda de massa	Natureza do pico
CBP	46-91	11%	Endotérmico	200-372	42%	450-640	32%	Exotérmico
CNL	43-99	12%	Endotérmico	207-357	52%	450-570	21%	Exotérmico
CL	45-97	7%	Endotérmico	230-362	64%	450-555	19%	Exotérmico

na casca da banana prata. Ainda foram observados estágios de decomposição relativos a estes constituintes. O comportamento térmico desses componentes se deve à natureza química de cada um: a hemicelulose é composta por sacarídeos de estrutura amorfa aleatória ramificada, e por isso, são facilmente removidos da cadeia principal, gerando compostos voláteis, tais como CO e CO₂. Por esse motivo, a hemicelulose é representada pelo primeiro pico exotérmico, sendo o primeiro componente a ser decomposto. Por outro lado, a celulose é constituída de longas cadeias poliméricas de glicose não ramificadas, apresentando uma estrutura molecular rígida e ordenada, que resulta em boa estabilidade térmica. Por isso, a celulose se apresentou estável nas três amostras até em média 212°C. Após o processo de liofilização, a estabilidade térmica da celulose liofilizada (CL) teve um aumento de aproximadamente 23°C em comparação com a celulose não liofilizada (CNL), além de apresentar a maior perda mássica de 64%. Esse comportamento se deve principalmente à retirada de água intra e intermolecular da amostra CL. As moléculas de água que realizavam ligações entre as cadeias de nanofibrilas de celulose, tanto na parte interna quanto externa, quando removidas pelo processo de liofilização, pode-se dizer de maneira geral, que proporcionaram a exposição dos constituintes dessas nanofibrilas (celulose, hemicelulose e lignina) tornando-os susceptíveis à degradação térmica, afetando a formação da fibra e ocasionando a despolimerização da celulose, ou seja, sua decomposição. Adicionalmente, pelo fato da lignina ser composta por vários anéis aromáticos e ramificações, sua decomposição requer temperaturas mais elevadas, resultando em um intervalo maior de temperatura de decomposição, como pode ser observado nos resultados apresentados. Neste trabalho, a decomposição da lignina se deu em média até 588°C, e o pico exotérmico concernente a sua decomposição é mais definido devido à retirada de água, o que facilitou sua decomposição [59, 135, 138].

O processo de liofilização aumentou a estabilidade térmica da celulose (CNL: 207°C e CL: 230°C). Com a retirada de grande parte das moléculas de água inter e intramoleculares, as cadeias da celulose podem se aproximar e estabelecer novas interações moleculares, uma vez que as moléculas de água não interferem mais nessa interação. Dessa forma, as moléculas de celulose podem interagir diretamente umas com as outras [139]. Esse fato resulta em interações moleculares mais fortes que aquelas anteriormente estabelecidas com as moléculas de água, e que exigem portanto, temperaturas mais elevadas para que sua decomposição aconteça. Essa hipótese de aproximação das cadeias de celulose após o processo de liofilização poderá ser verificada através das análises de refinamentos

estruturais utilizando os padrões de DRX da CNL e CL, as quais serão mostradas no próximo capítulo.

4.5 Difração de Raios X

4.5.1 Estimativa do percentual de cristalinidade

A técnica de Difração de Raios X (DRX) foi utilizada afim de obter informações estruturais da regiões ordenadas que fazem parte da celulose semicristalina.

A estrutura cristalina dos polímeros difere dos sólidos cristalinos convencionais (metais e cerâmicas) em decorrência das longas cadeias poliméricas organizadas em uma escala nanométrica que compõem esses materiais. Sua microestrutura é composta por cristalitos muito peculiares que contém imperfeições e estão interconectados com as regiões não cristalinas, não havendo assim uma divisão clara entre essas regiões [140].

Em contraste com materiais cristalinos, os quais possuem padrões de DRX com picos intensos e estreitos, os polímeros apresentam reflexões de Bragg largas e superpostas a um padrão difuso (halo amorfo), os quais evidenciam a coexistência, no mesmo material, de regiões ordenadas e desordenadas arranjadas em modelos morfológicos.

Sabe-se que os polímeros cristalinos e semicristalinos são formados por duas fases distintas. A fase na qual as cadeias poliméricas estão organizadas estruturalmente a longo alcance é a região cristalina, enquanto a fase onde as cadeias não estão organizadas, ou estão organizadas apenas localmente, e não possuem alinhamento paralelo, é a região não cristalina. Este arranjo ordenado das cadeias poliméricas da fase cristalina depende da natureza do material e pode ser estudado por DRX [141].

Em contraste com os materiais cristalinos, os quais apresentam padrões bem definidos, os materiais semicristalinos apresentam reflexões de Bragg largas e superpostas a um padrão difuso. A ocorrência de ambos os tipos de características é uma evidência de que as regiões ordenadas e desordenadas coexistem no mesmo material [142]. Por outro lado, o alargamento dos picos de difração está diretamente relacionado ao tamanho do cristalito e, quanto mais largo o pico de difração, menor o tamanho dos cristalitos que compõem as regiões cristalinas [88].

O modelo morfológico da micela franjada, representado na Figura 4.4, descreve essa interpretação. Uma vez que as cadeias poliméricas são longas, visualizam-se as moléculas passando sucessivamente por um número desses cristalitos e regiões não cristalinas. Este modelo explica de maneira razoável os efeitos da cristalinidade sobre as propriedades mecânicas e fornece uma interpretação simplificada do grau de cristalinidade em termos de percentagens de regiões ordenadas e desordenadas [142].



Figura 4.4 - Modelo de Micela Franjada.

O modelo morfológico que explica a coexistência entre as regiões não cristalinas e cristalinas da celulose pode ser considerada como uma extensão do modelo da micela franjada, como pode ser visto na Figura 4.5. Onde observa-se uma região ordenada seguida de uma região desordenada que se repete ao longo da fibrila de celulose, dependendo do tipo de celulose as regiões ordenadas podem representar uma fração maior que as desordenadas, portanto, escolher um método de extração que preserve e segregue a região cristalina é de suma importância dependendo da finalidade da extração.



Figura 4.5 - Representação das regiões cristalinas na cor (azul) e não cristalinas na cor (vermelha) da celulose.

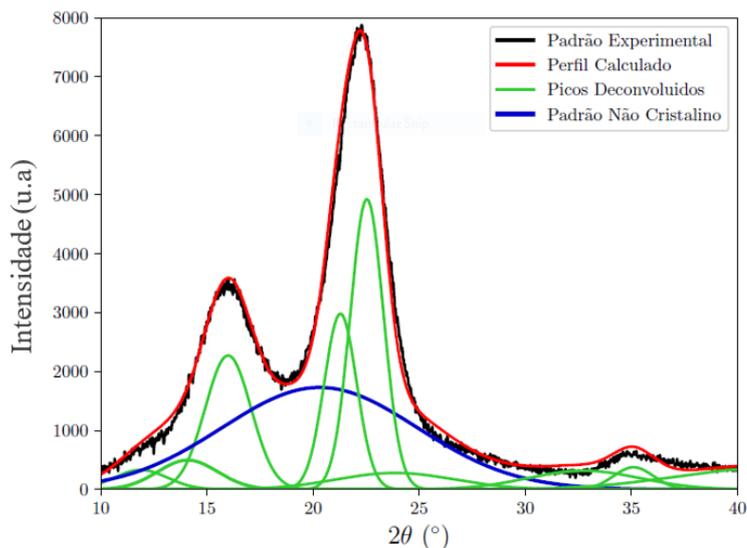
Conhecendo-se o modelo que explica a coexistência das regiões não cristalinas e cristalinas, a estimativa da cristalinidade de um material pode, então, ser realizada. Existem vários procedimentos diferentes para estimar o percentual de cristalinidade a partir de um padrão de DRX. No entanto, os resultados podem variar consideravelmente de método para método. Todos os procedimentos existentes podem ser divididos em dois grupos, os relativos e os absolutos. O método relativo atribui um índice para uma amostra por comparação do seu padrão de difração com os padrões cristalinos e não cristalinos.

O método absoluto deriva o grau de cristalinidade a partir da razão entre a área integrada dos picos cristalinos e área abaixo do padrão de DRX do material em análise, como mostrado na Equação 4.1.

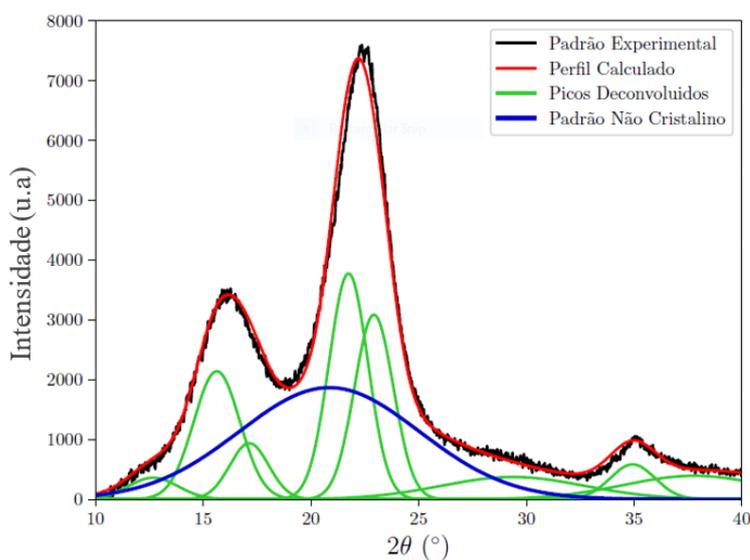
$$\%C = \frac{I_{cr1} + I_{cr2} + I_{cr3}\dots + nI_{cr}}{I_{cr1} + I_{cr2} + I_{cr3}\dots + nI_{cr} + I_{NC}} * 100 \quad (4.1)$$

Na equação, C expressa o percentual de cristalinidade, I_{cr1} a área deconvoluída do pico 1, I_{cr2} a área deconvoluída do pico 2 e assim por diante, e I_{NC} representa a área não cristalina do difratograma.

O método escolhido para estimar a região cristalina das amostras CNL e CL foi o Método de Deconvolução de picos, utilizando-se o programa *Peak Fitting Module* (PFM) [143] [144]. Este método prevê a estimativa do percentual de cristalinidade de uma dada amostra através do cálculo das áreas dos picos de difração deconvoluídos, e da área da contribuição não cristalina (Equação 4.1). Geralmente, o método convencional para estimar a cristalinidade da celulose é conhecido como Método de Segal [100]. No entanto, ao aplicar esse método para as amostras CNL e CL, os resultados obtidos foram considerados como fisicamente improváveis, pois os percentuais de cristalinidade foram superiores a 80%, o que não condiz com os perfis de difração de DRX obtidos para ambas amostras, os quais apresentam picos de difração alargados e evidente contribuição não cristalina. Por isso, o método de Deconvolução de Picos foi utilizado, e resultou em valores razoáveis de percentuais de cristalinidade. A deconvolução dos picos dos difratogramas das amostras CNL e CL está apresentada na (Figura 4.6).



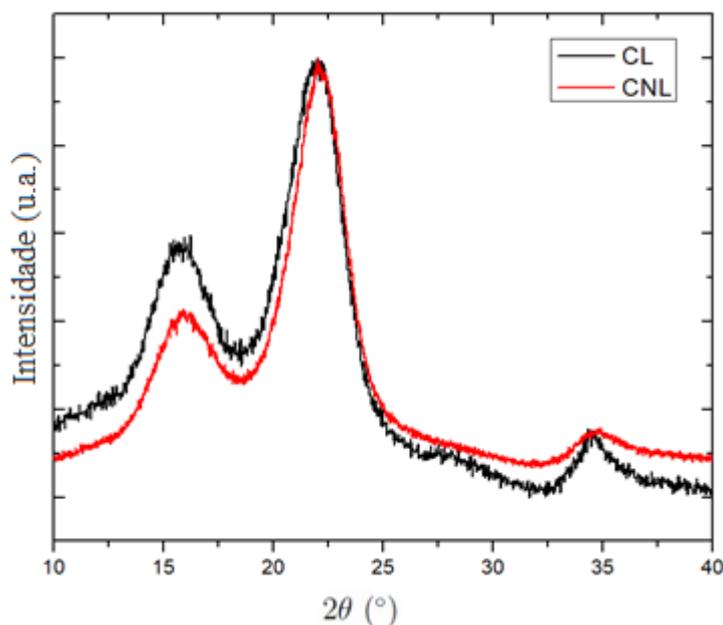
(a)



(b)

Figura 4.6 - Deconvolução dos picos difratométricos das amostras a) CNL e b) CL.

A partir dos dados obtidos de deconvolução dos picos de difração, o percentual de cristalinidade para a amostra CNL foi estimado em de 64 (± 3)% e para a amostra CL foi estimado o valor de 66 (± 3)%. O processo de liofilização resultou em mudanças estruturais sutis na amostra CL, as quais podem ser visualizadas na Figura 4.7.



(a)

Figura 4.7 - Sobreposição dos padrões de DRX das amostras: CNL (na cor vermelha) e CL (na cor Preta)

O processo de liofilização resultou em algumas mudanças no padrão de DRX da amostra CL: (i) o pico localizado em aproximadamente 18° em 2θ tornou-se mais intenso; (ii) ocorreu o aparecimento de um ombro entre 25° e 33° em 2θ e (iii) verificou-se uma melhor definição do pico centrado em 35° em 2θ . Pode-se sugerir que o processo de liofilização alterou a conformação/organização das cadeias de celulose, propiciando melhor alinhamento ao longo das direções $[1,0,0]$ e $[1,-2,1]$, relativos as principais reflexões associadas, respectivamente, aos picos de difração centrados em $15,7^\circ$ e 35° em 2θ .

Como tais observações ocorreram somente após o processo de liofilização, pode-se sugerir, ainda, que a retirada de água possivelmente facilitou a interação molecular entre as cadeias de celulose, contribuindo para uma leve organização adicional do arranjo no qual elas estão dispostas. No entanto, essas modificações estruturais observadas nas direções $[100]$, $[010]$ e $[001]$ nos padrões de DRX da amostra CL, embora notáveis sob o ponto de vista de modificações do padrão de DRX, não são suficientes para contribuir significativamente, em termos de áreas de picos de difração, para o aumento significativo do percentual de cristalinidade após o processo de liofilização.

Ainda com relação aos valores de percentuais de cristalinidade estimados, sugere-se que a região não cristalina seja formada tanto pela região não cristalina da celulose (ou seja, a fração de celulose que não possui organização cristalina de longo alcance), quanto pela fração de lignina, que ainda continua presente na celulose extraída de acordo com as análises termogravimétrica (TGA/dTG) e de DSC, as quais evidenciaram picos

característicos dessa fração.

Além das mudanças estruturais mencionadas acima na amostra CL, observa-se também um sutil deslocamento para a esquerda dos picos de difração. Como essa característica está relacionada com possíveis modificações inerentes aos parâmetros de cela que compõem as celas unitárias dos materiais, esses dados serão discutidos no capítulo seguinte.

4.5.2 Refinamento Estrutural pelo Método de Le Bail

O intuito de realizar o refinamento estrutural pelo Método de Le Bail é a determinação dos parâmetros que constituem a menor unidade de repetição que origina as regiões cristalinas, a cela unitária, bem como a determinação do sistema cristalino e a avaliação dos tamanhos e forma dos cristalitos. Essas informações forneceram resultados que mostram a influência do processo de liofilização na estrutura da CL comparadas a CNL.

O método de Le Bail consiste em ajustar um padrão de difração teórico (calculado) existente em um banco de dados ao padrão experimental (observado) obtido através de dados de DRX. O ajuste ocorre por meio do método de mínimos quadrados (Equação 4.2) e necessita de informações acerca da cela unitária e do grupo espacial do material em análise [145, 146].

$$M = \sum w_i (y_{(obs)i} - y_{(cal)i})^2 \quad (4.2)$$

Na equação, i é o número total de pontos no difratograma, $y_{(obs)i}$ é a intensidade medida num ponto i , $y_{(cal)i}$ é a intensidade calculada nesse mesmo ponto e w_i é o peso de cada intensidade do perfil, sendo $w_i = 1/y_i^2$.

A qualidade do ajuste durante o refinamento é verificado através dos indicadores estatísticos R_p , R_{wp} , R_{exp} e χ^2 , os quais param de variar e atingem seu valor mínimo [147].

A razão entre R_{wp} e R_{exp} fornece outro indicador, o *Goodness-of-fit* ou qualidade do ajuste (*GOF*), quando elevado a segunda potência fornece o *Chi-square* (χ^2). Em um refinamento perfeito χ^2 tem valor igual a 1, sendo $R_{wp} = R_{exp}$ (Equação 4.3). Valores de *GOF* abaixo de 4 são considerados satisfatórios, contudo este não deve ser inferior a 1, pois significa que R_{exp} teve seu valor subestimado, ou que o refinamento está ajustando o ruído, o que não é desejável. Porém, não são os únicos parâmetros que descrevem a qualidade de um refinamento estrutural, devendo-se sempre observar se os parâmetros

refinados possuem significado físico [148].

$$GOF = \chi^2 = \left[\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right] \quad (4.3)$$

A constatação prévia de alterações no padrão de difração da amostra CL após processo de liofilização indica modificações estruturais. De posse dessas suposições, a realização do refinamento pelo Método de Le Bail resultou na proposição de celas unitárias das fases CNL e CL, bem como a análise da forma e do tamanho dos cristalitos que compõem suas regiões cristalinas.

Os ajustes foram realizados levando-se em consideração o tamanho e a periodicidade intramolecular das cadeias de celulose [51], parâmetros constituintes da função de resolução experimental (U, V, W) obtidos a partir do hexaborato de lantânio (LaB6) (arquivo .irf), e dados experimentais de DRX que correlacionam intensidade do feixe difratado com a posição angular dos planos cristalográficos (.dat). Após a introdução dos arquivos de entrada, o refinamento seguiu basicamente a seguinte sequência:

- Alteração dos parâmetros de cela a, b e c;
- Refinamento microestrutural (largura a meia altura e posição dos picos);
- Refinamento dos parâmetros de cela a, b, c, α , β e γ ;

O refinamento foi considerado concluído quando se obteve parâmetros refinados com valores coerentes, com sentido físico evidente e fatores de discordâncias invariáveis.

A Figura 4.8 mostra o refinamento pelo Método de Le Bail realizado para as amostras CNL e CL. Os difratogramas experimentais (ou observados) estão representados em vermelho; os difratogramas teóricos (ou calculados) estão representados em preto; as diferenças entre os difratogramas observado e calculado é apresentada em azul; o difratograma teórico utilizado como dados de entrada no refinamento, e sem nenhuma alteração de parâmetros estruturais é apresentado em laranja; as reflexões de Bragg são representadas pelos traços verticais em verde.

Segundo alguns autores a depender do tratamento aplicado à celulose nativa, seja químico e/ou térmico, pode haver alterações nas dimensões da cela unitária o que resulta em diferentes polimorfos de celulose. No entanto, neste trabalho a celulose presente na casca da banana prata, mesmo após a mercerização se manteve na forma nativa [27, 56].

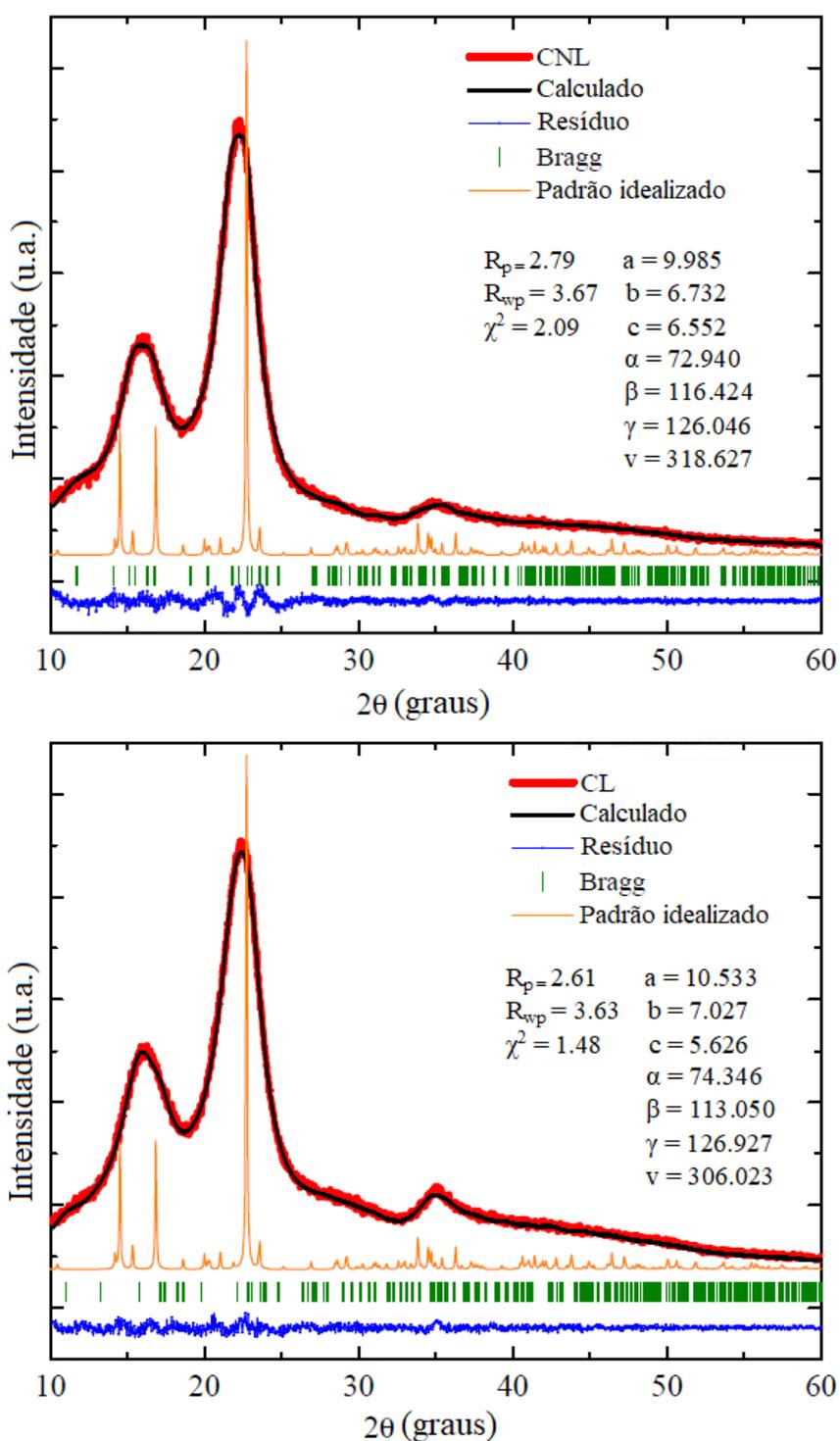


Figura 4.8 - Difratoograma da CNL e seus parâmetros de cela; Difratoograma da CL e seus parâmetros de cela.

Os resultados obtidos através do refinamento pelo método de Le Bail, confirmou a estrutura cristalina da celulose nativa $I\alpha$, de grupo espacial p_1 e sistema cristalino tri-clínico. Na Figura 4.8 é possível constatar que o ajuste entre os difratogramas teórico e experimental foi satisfatório, estando de acordo com o padrão teórico de DRX referente à celulose do tipo $I\alpha$. Os parâmetros de cela unitária obtidos estão próximos daqueles en-

contrados em literatura [51], demonstrando que o método utilizado para extrair a celulose não alterou seu tipo nativo. A tabela 4.5 mostra os parâmetros refinados e os respectivos valores obtidos pelo Método de Le Bail.

Tabela 4.5 - Dados do Ajuste de Le Bail das amostras CNL e CL

[HTML]DAE8FC Parâmetros refinados	Nishiyama et al, 2003	CNL	CL
a (Å)	10.400	9.985	10.553
b (Å)	6.717	6.732	7.027
c (Å)	5.962	6.552	5.623
α (°)	80.37	72.940	74.346
β (°)	118.08	116.424	113.050
γ (°)	114.80	126.046	126.927
Tamanho médio -2* de cristalito (anisotropia) (Å)	-2*-	-2*22.68	-2*19.33
Cristalito (100) (Å)	-	13.19	19.14
Cristalito (010) (Å)	-	40.17	18.95
Cristalito (001) (Å)	-	25.93	30.14
V (Å ³)	333.33	318.63	306.02
R _{wp} (%)	-	3.67	3.63
R _p	-	2.79	2.61
χ^2	-	2.09	1.48

Como discutido anteriormente, é possível observar através dos padrões de DRX que o processo de liofilização promoveu mudanças estruturais na celulose. O refinamento estrutural pelo Método de Le Bail permitiu averiguar pontualmente algumas modificações. A princípio, notou-se que o volume da cela unitária da amostra CL diminuiu (de 318,6 para 306,0 Å³, representando uma diminuição de aproximadamente 12 Å³ . Essa diminuição pode estar atribuída à retirada de água inter/intramolecular.

A interação entre as moléculas de água e de celulose ocorre porque na interface da cadeia de celulose várias ligações de hidrogênio intermoleculares dentro das cadeias são perdidas, e essas perdas são compensadas com novas ligações de hidrogênio a partir das moléculas de água [139]. As moléculas de água, por sua vez, interagem muito bem com as moléculas de celulose devido às ligações de hidrogênio. Logo, essas moléculas interagem com diferentes superfícies da celulose [149].

A adsorção da água na celulose provoca um efeito conhecido como *swelling*, um termo associado ao “inchaço” das cadeias devido ao fato das moléculas de água expandirem a cela unitária da celulose e, conseqüentemente, o seu volume. Vários modelos foram criados para entender como essa interação água-celulose acontece, e todos concluíram que há uma expansão da cela unitária da celulose devido à introdução das moléculas de água

intra/ intermoleculares [139].

As ligações de hidrogênio entre as moléculas de água e celulose também são responsáveis pela “mobilidade” das cadeias de celulose, pois é observado que há moléculas de água presas (“imóveis”) entre os agregados de fibrilas, o que sugere que as superfícies internas desses agregados tenham uma estrutura altamente ordenada [150]. Essa organização possivelmente levaria à uma interação mais energeticamente favorecida entre as duas superfícies de fibrilas adjacentes, aproximando-as ainda mais [151, 152]. Essa alta interação é responsável pela resistência dos agregados de fibrilas e seus constituintes de se manterem unidos quando embebidos em água.

As considerações levantadas acima, quando relacionadas aos dados de refinamento estrutural obtidos pelo Método de Le Bail, podem levar a suposição de que o processo de liofilização retirou grande parte da água inter/intramolecular da celulose, ou seja, as ligações existentes entre as moléculas de água e a superfície interna da celulose deixaram de existir, fazendo com que as moléculas de celulose tivessem melhor conformação com base no princípio das cadeias tenderem ao seu estado natural, ou seja, relaxarem. Esse fato possivelmente explicaria o aumento dos parâmetros de cela “a” e “b” após o processo de liofilização. Por outro lado, a diminuição do parâmetro de cela “c” pode ser explicada pela retirada das moléculas de água laterais, as quais interligam as cadeias de celulose na direção [001]. Dessa forma, as cadeias localizadas nessa direção podem se aproximar devido à retirada das moléculas de água, resultando na diminuição do parâmetro de cela “c”. As mudanças dos parâmetros “a”, “b” e “c” após o processo de liofilização alteram diretamente o volume da cela unitária. A diminuição de volume de cela unitária observada na amostra CL pode ser verificada pelo deslocamento para menores valores de 2θ dos picos do padrão de DRX da amostra CL, o que resulta em maiores valores de parâmetros de cela. A Figura 4.9, a seguir, mostra a ampliação das regiões entre 13° e 19° , e 20° e 25° em 2θ .

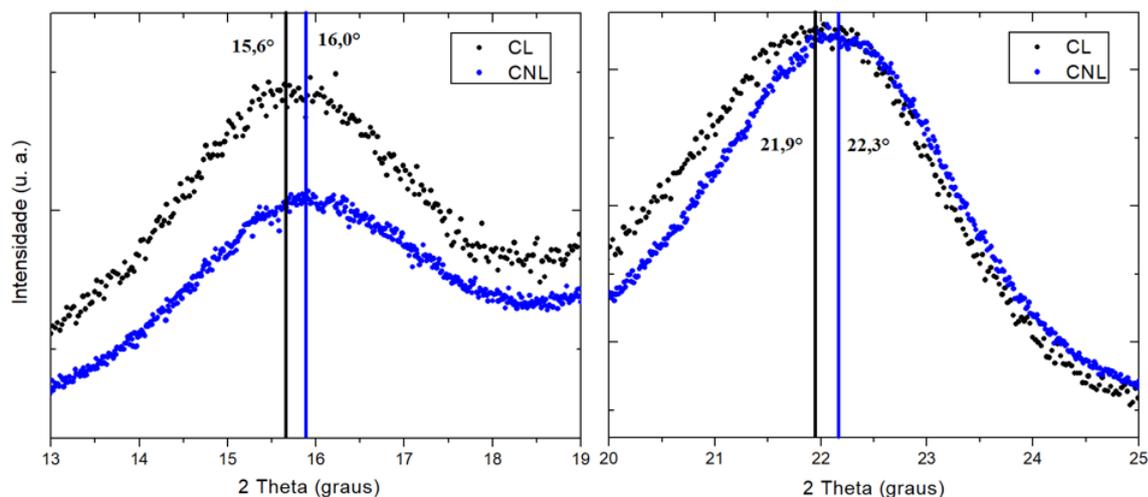


Figura 4.9 - Ampliação das regiões entre 13° e 19° ; 20° e 25°

Adicionalmente, observa-se a diminuição do ângulo β , localizado entre os parâmetros de cela "a" e "c", em torno de 3° . Essa diminuição pode estar relacionada tanto à relaxação das cadeias verificadas ao longo da direção $[100]$ quanto à aproximação das cadeias ao longo de $[001]$ e, como resultado global, temos a diminuição do volume da cela unitária.

Os refinamentos obtidos pelo Método de Le Bail possibilitaram visualizar a forma dos cristalitos das amostras CNL e CL nas direções $[100]$, $[010]$ e $[001]$ através do Programa *GFourier* (Figura 4.10), é notável que houve uma diminuição do cristalito da CL na direção $[001]$ em relação ao cristalito da CNL na mesma direção, asseverando a suposição de que novas ligações entre cadeias de celulose ocorreram no lugar que antes era ocupado pelas ligações moleculares entre água-celulose, resultando na aproximação entre cadeias de celulose o que pode justificar a diminuição do cristalito na direção $[001]$.

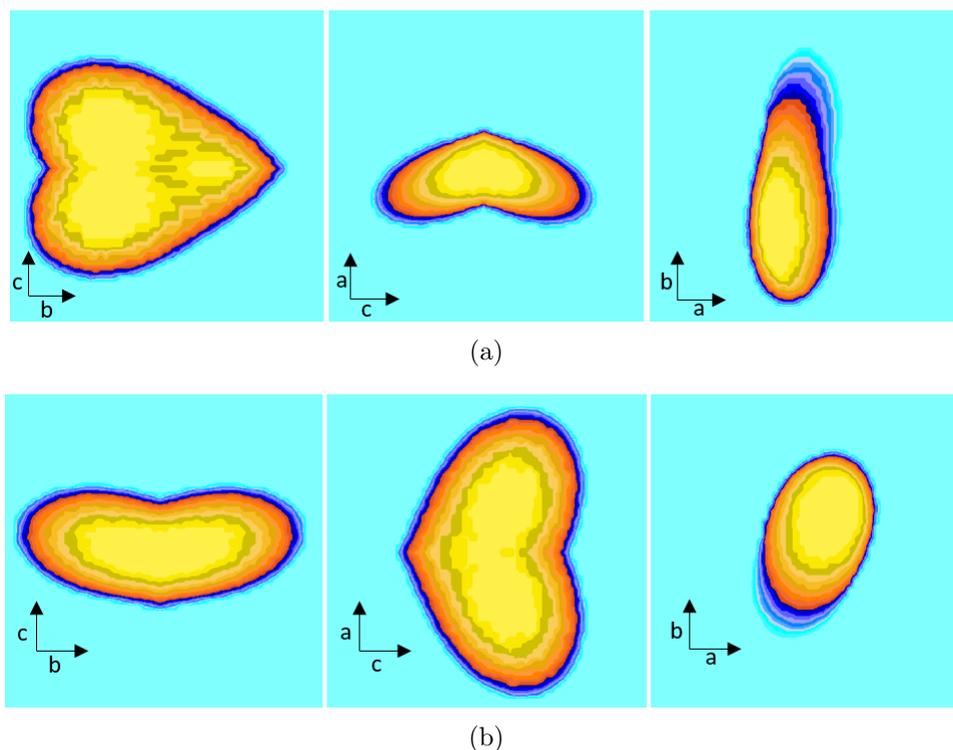


Figura 4.10 - Visualização dos cristallitos das amostras a)CNL e b)CL.

Os resultados descritos acima também podem ser observados na análise de FTIR, através da avaliação das bandas correspondentes às hidroxilas, nas quais foi observado uma diferença de absorção de 42% entre as amostras CNL e CL, corroborando com a retirada de água na faixa de 3388 cm^{-1} .

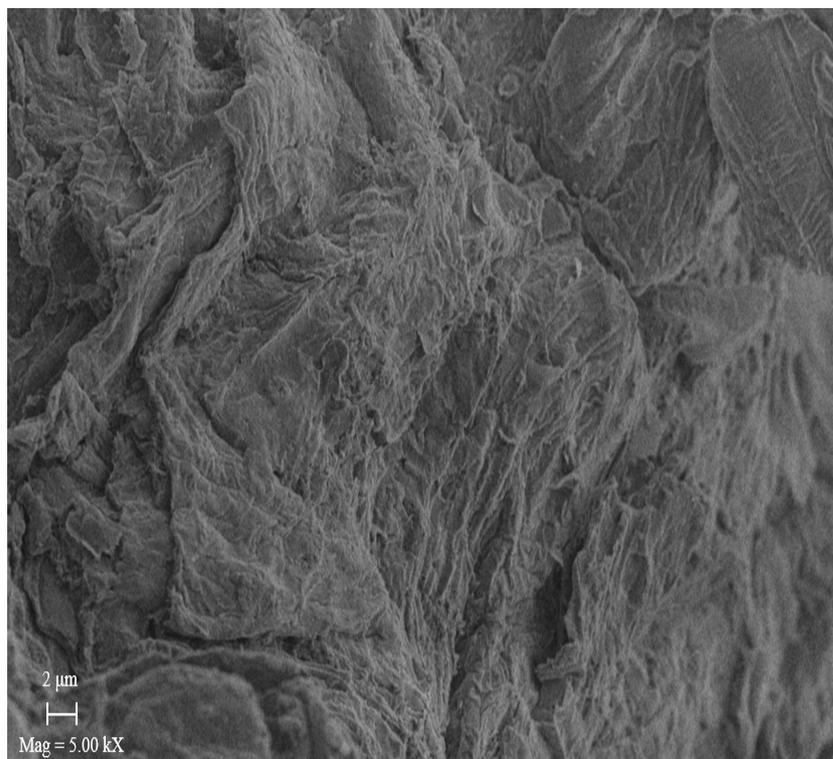
4.5.3 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura

As Figuras 4.11 (a-d) representam as imagens de MEV da casca da banana *in natura*. É possível observar que não há um padrão morfológico. Diferentes morfologias podem ser observadas, as quais são irregulares e compostas por superfícies rugosas que acomodam grânulos de diferentes tamanhos, principalmente nas imagens com aumento de 5kX e 60kX. No entanto, nas imagens 4.11 (c-d), é possível observar regularidade em um tipo de morfologia, a qual é constituída por aglomerados quase esféricos. Essas observações podem estar associadas aos diferentes constituintes da CBP *in natura*.

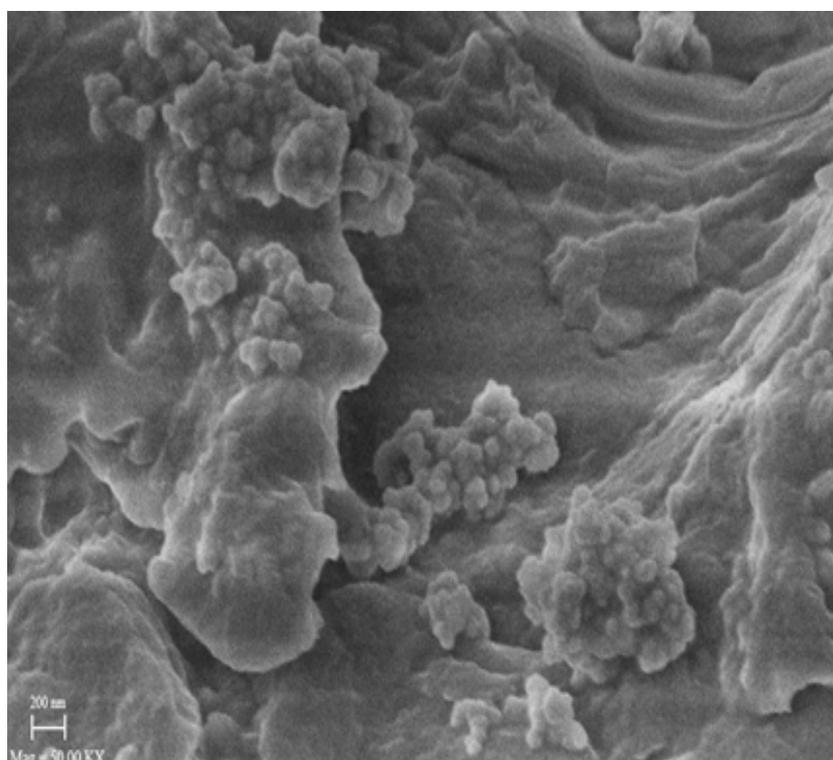
As Figuras 4.12 (a-d) mostram as imagens de MEV da amostra CNL. É possível observar, nas imagens 4.12 (a-b) que o material obtido possui morfologia semelhante a um papel amassado. No entanto, com o aumento de magnitude, na Figura 4.12 (c-d), é possível verificar que o material é composto por nanofibras bem definidas e emaranhadas. Possivelmente a união dessas nanofibras pode estar associada ainda à presença da lignina remanescente. Essas imagens indicam que a metodologia de extração de celulose removeu, em grande parte, os compostos que envolviam as nanofibras de celulose, fazendo com que as mesmas apareçam isoladas. A morfologia da amostra CL, Figuras 4.13 (a-b) é semelhante à da amostra CNL, mostrando que o processo de liofilização não promoveu significativas modificações morfológicas na celulose extraída após a remoção de água. As imagens mostram as nanofibras emaranhadas. Mesmo após o tratamento, ainda há componentes unindo as fibrilas de celulose, no entanto a presença de lignina na CBP é maior que a celulose, conforme a Tabela 4.1 e análises térmicas, logo podemos inferir que o material que está agindo como ligante é a lignina que não foi removida em sua totalidade [153].

Para comparar a espessura das fibras das amostras CNL e CL, os diâmetros foram estimados através do programa ImageJ, como mostra a Figura 4.14 (a-b). O diâmetro médio das nanofibras da amostra CNL foi estimado em 11.6 nm, enquanto que o da amostra CL foi estimado em 11.1 nm. Apesar das fibras de celulose extraída não passarem por tratamento mecânico, o que ocasionaria a dispersão das fibras, o diâmetro encontrado para ambas amostras são citados na literatura como “microfibrila”, que apesar do nome, tem escala nanométrica e por isso também são denominadas “nanofibrilas” ou “nanofibras” [66].

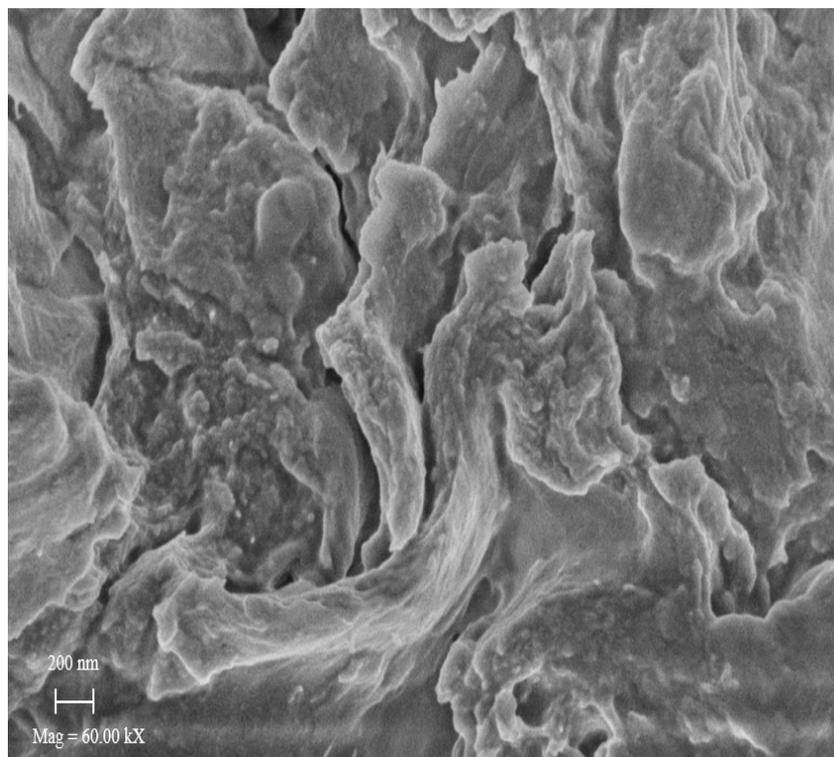
É importante ressaltar que o tamanho do diâmetro depende da fonte lignocelulósica. Por exemplo, alguns autores reportaram que, as nanofibras de palha de trigo apresentam diâmetros na faixa de 10-80 nm, as nanofibras de casca de soja apresentam diâmetro de 20 a 120nm, enquanto que o diâmetro das nanofibras da madeira *Radiata pine* está em torno de 15 nm [154] [61].



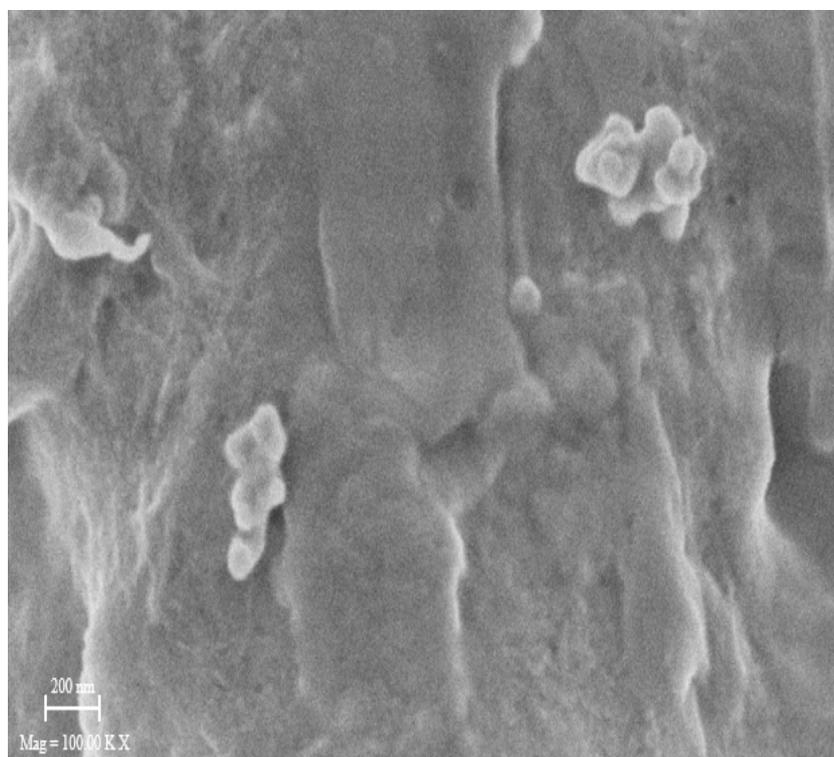
(a)



(b)

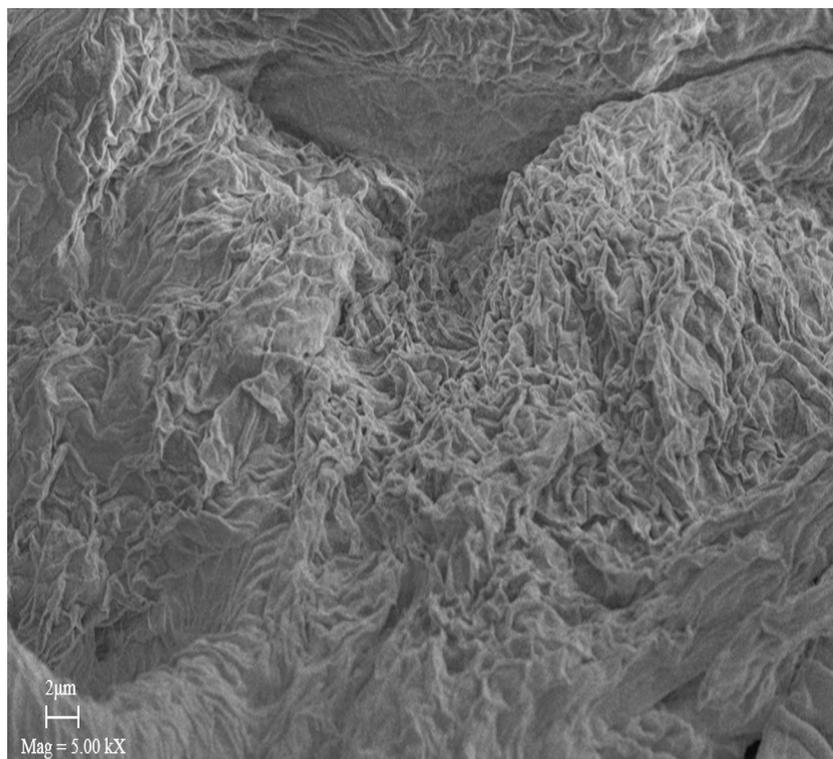


(c)

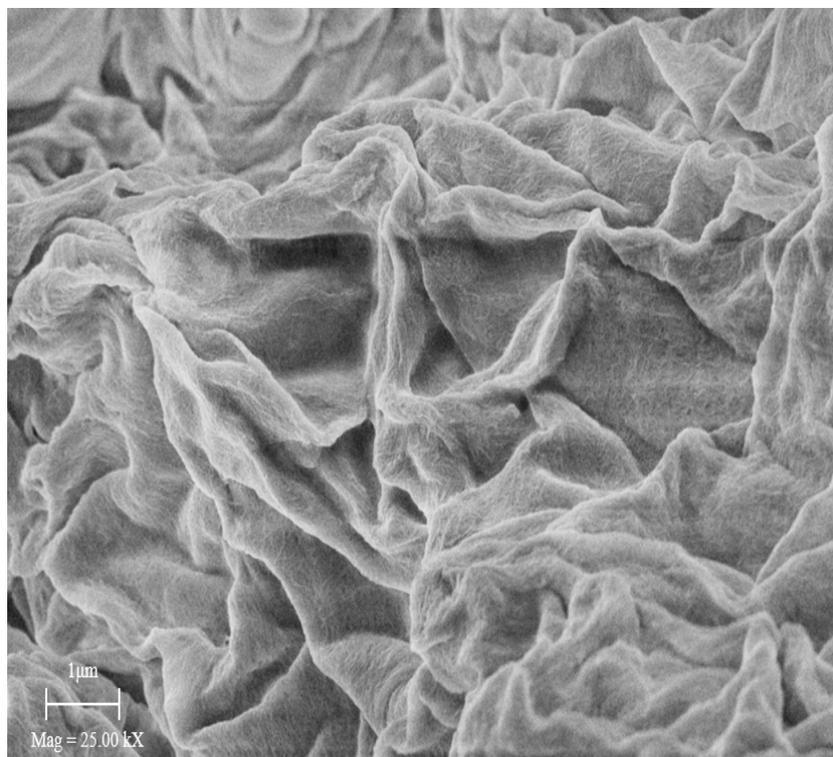


(d)

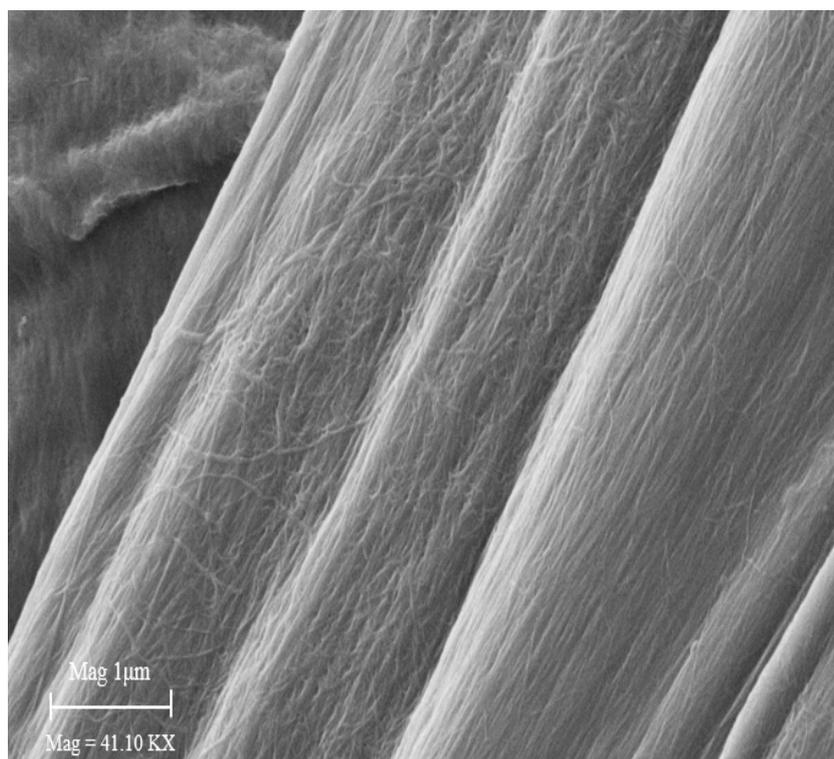
Figura 4.11 - a), b), c) e d) Imagens de MEV da CBP.



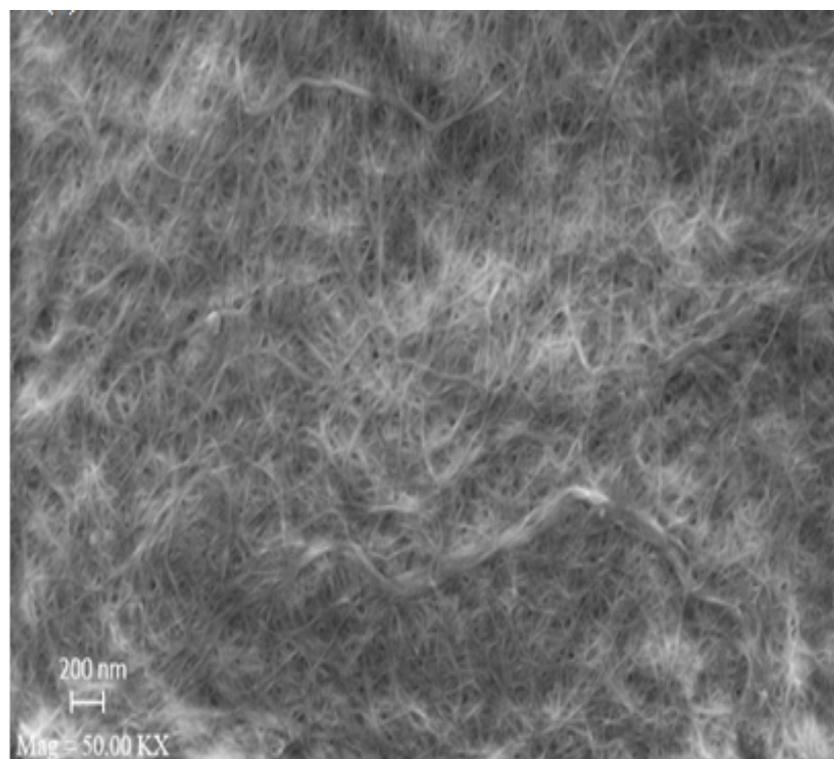
(a)



(b)

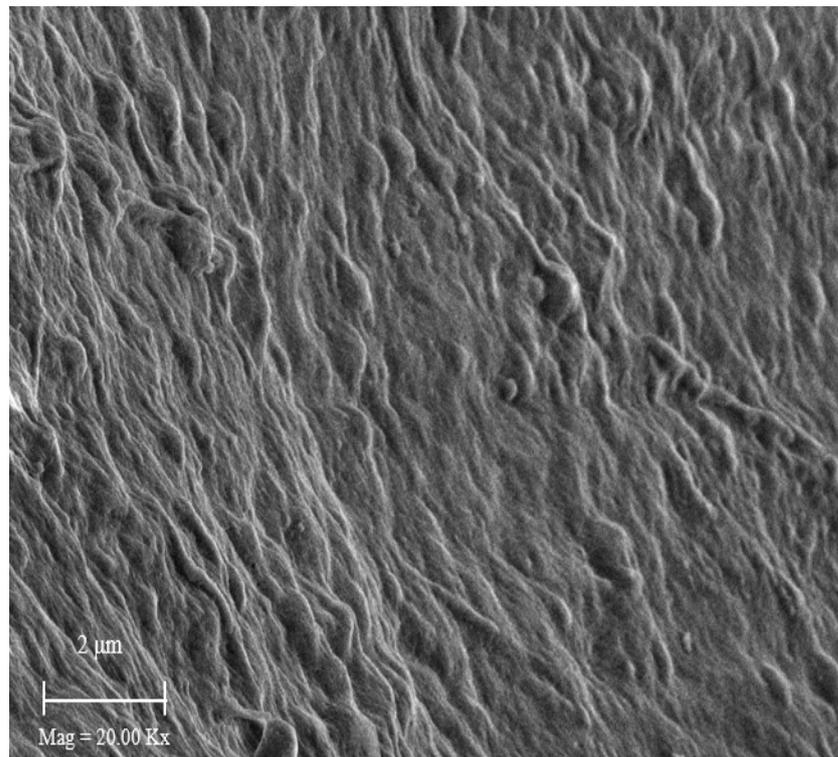


(c)

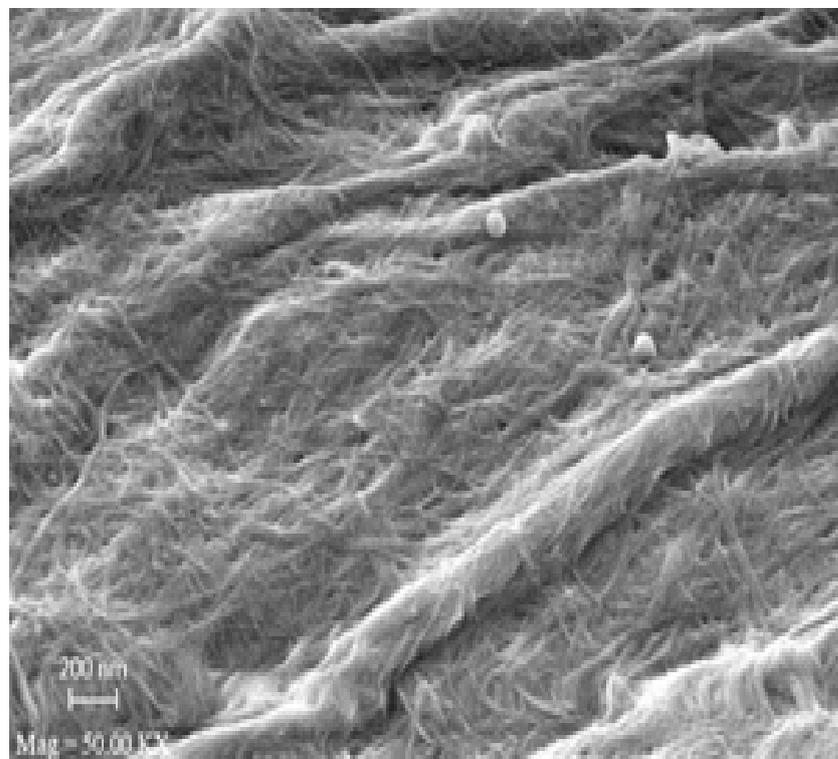


(d)

Figura 4.12 - a), b), c) e d) Imagens de MEV da CNL.

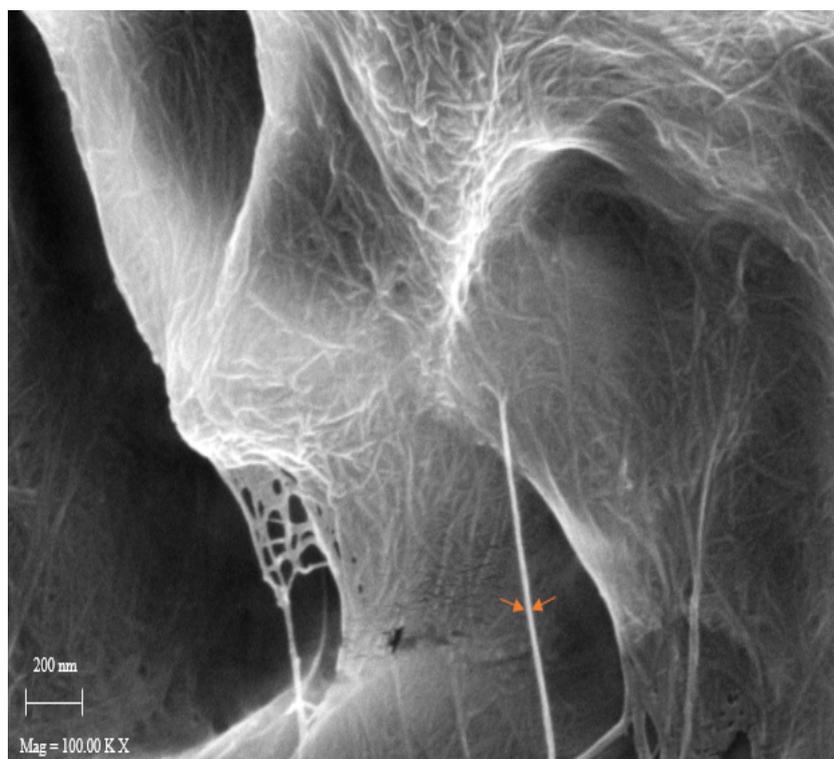


(a)

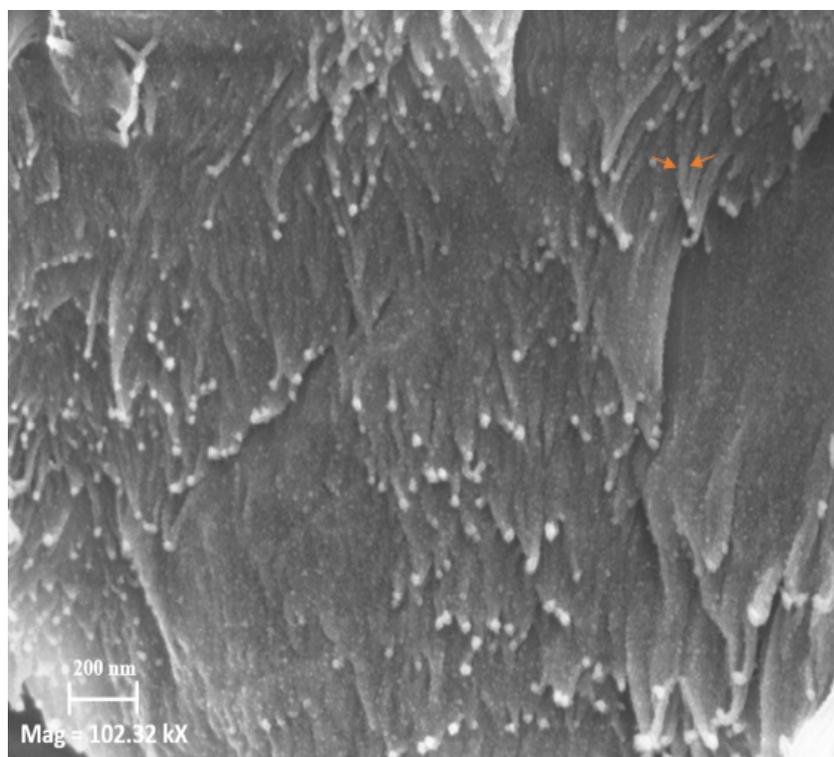


(b)

Figura 4.13 - a) e b) Imagens de MEV da CL



(a)



(b)

Figura 4.14 - Estimativa do diâmetro da fibrila da amostra CNL a) e da amostra b) CL.

Conclusão

A casca da banana prata se mostrou uma fonte de celulose apropriada devido à sua biodisponibilidade em nossa região. A rota de extração de celulose proposta nesta pesquisa foi eficaz para sua obtenção, e pode ser enquadrada como uma rota 'verde' de extração devido aos reagentes químicos e baixas concentrações utilizadas, visando menor impacto ambiental. Diferentemente do processo de mercerização convencional, neste trabalho não foi utilizado ácido clorídrico nem tratamento mecânico para obtenção da celulose, e a concentração de NaOH foi baixa em relação àquela usualmente adotada, além da etapa de branqueamento, na qual baixas proporções de reagentes foram empregadas em relação à quantidade de amostra. Como consequência da rota verde de extração de celulose proposta, o tipo polimorfo de celulose encontrada não foi alterado, como sugere a literatura, mantendo-se como tipo nativo $I\alpha$. Assim, podemos concluir que, dependendo da fonte de celulose, mesmo com aquecimento e hidrólise alcalina, a celulose nativa nem sempre tem seu tipo alterado, podendo permanecer na sua forma nativa após o processo de extração. O tipo nativo de celulose $I\alpha$ foi confirmado pela técnica de Difração de Raios X e refinamento estrutural pelo método de Le Bail. Afim de confirmar a nível molecular se o material obtido era celulose, foi realizada a medida de FTIR, sendo possível identificar bandas de absorção relacionadas aos ligamentos químicos da celulose e também de alguns de seus constituintes, como lignina e hemicelulose.

Verificou-se, através do refinamento estrutural pelo método de Le Bail, que o processo de liofilização alterou as dimensões da cela unitária da celulose, mostrando aumento dos parâmetros "a" e "b" devido ao relaxamento das cadeias quando as interações com as moléculas de água inter/intramoleculares são eliminadas, e também a diminuição do parâmetro de cela "c", relacionado com o empacotamento paralelo das cadeias de celulose. Esses fatos evidenciam modificações a nível estrutural atômico e molecular ocasionados pela presença de moléculas de água inter/intramoleculares. No entanto, apesar de verificadas tais modificações, as mesmas não refletem no aumento do percentual de cristalinidade do material liofilizado. Sob o ponto de vista aplicacional este fato se torna interessante, uma vez que a secagem (ou eliminação de água da celulose extraída), de uma forma geral, preserva seu percentual de cristalinidade dentro do mesmo tipo nativo.

Através da análise térmica, verificou-se que a temperatura de degradação da

celulose não liofilizada se iniciava em aproximadamente 207° , e após a liofilização a temperatura de degradação aumentou para 230°, evidenciando que a estabilidade térmica da celulose foi melhorada com a remoção de água por meio da liofilização. A celulose liofilizada pode ser aplicada em materiais que requeiram uma temperatura de degradação maior que a celulose sem tratamento, outra vantagem, é em relação ao armazenamento da celulose, com a remoção de moléculas de água intramoleculares, as chances dessa celulose se manter mais estável é maior devido à umidade não ser uma variável favorável ao armazenamento da celulose, o que pode supostamente aumentar o tempo de vida útil desse material.

Acreditamos que esta pesquisa tem sua relevância sob o ponto de vista da ciência, uma vez que propõe um método verde e menos agressivo sob o ponto de vista ambiental, além de servir como uma proposição de alternativa para a recuperação de uma das principais biomassas da região norte, a casca da banana prata. Isso poderia, a médio ou longo prazo, ser uma alternativa viável para obtenção de celulose do tipo nativa, além de contribuir para a reutilização de rejeitos orgânicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Hans-Peter; Heinze Thomas Klemm, Dieter; Schmauder. Cellulose. In Vandamme Erick Baets, Sophie and Alexander Steinbüchel, editors, *Polysaccharides II: Polysaccharides from Eukaryotes, vol.6*, pages 275–319. WILEY-VCH, Weinheim, 2002.
- [2] FAO. Trade and markets – banana facts and figures-acessado em: 28/09/2017. Disponível em: <https://www.fao.org/economic/est-commodities/bananas/bananafacts/en/#.WwyeoEgvzIU>. Acesso em: 28 de Setembro de 2017, 2017.
- [3] George Tchobanoglous et al. *Integrated solid waste management engineering principles and management issues*. Number 628 T3. 1993.
- [4] LC Goncalvo Filho. *Utilização do pseudocaule de bananeira como substrato da fermentação alcoólica: avaliação de diferentes processos de despolimerização*. PhD thesis, Master Thesis, Universidade da Região de Joinville, Brazil, 2011.
- [5] Nathalie Lavoine, Isabelle Desloges, Alain Dufresne, and Julien Bras. Microfibrillated cellulose—its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. *Carbohydrate polymers*, 90(2):735–764, 2012.
- [6] Jitendra K Pandey, A Ahmad, and RP Singh. Ecofriendly behavior of host matrix in composites prepared from agro-waste and polypropylene. *Journal of applied polymer science*, 90(4):1009–1017, 2003.
- [7] Pingyi Zhang, Roy L Whistler, James N BeMiller, and Bruce R Hamaker. Banana starch: production, physicochemical properties, and digestibility—a review. *Carbohydrate polymers*, 59(4):443–458, 2005.
- [8] HK Tewari, SS Marwaha, and K Rupal. Ethanol from banana peels. *Agricultural wastes*, 16(2):135–146, 1986.
- [9] V Nallathambi Gunaseelan. Biochemical methane potential of fruits and vegetable solid waste feedstocks. *Biomass and bioenergy*, 26(4):389–399, 2004.

- [10] Thomas Happi Emaga, Rado Herinavalona Andrianaivo, Bernard Wathelet, Jean Tchango Tchango, and Michel Paquot. Effects of the stage of maturation and varieties on the chemical composition of banana and plantain peels. *Food chemistry*, 103(2):590–600, 2007.
- [11] CFI Onwuka, PO Adetiloye, and CA Afolami. Use of household wastes and crop residues in small ruminant feeding in nigeria. *Small Ruminant Research*, 24(3):233–237, 1997.
- [12] Gurusamy Annadurai, Ruey-Shin Juang, and Duu-Jong Lee. Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. *Journal of hazardous materials*, 92(3):263–274, 2002.
- [13] Heloisa Tibolla, Franciele Maria Pelissari, and Florencia Cecilia Menegalli. Cellulose nanofibers produced from banana peel by chemical and enzymatic treatment. *LWT-Food Science and Technology*, 59(2):1311–1318, 2014.
- [14] N. W. Simmonds and K. Shepherd. The taxonomy and origins of the cultivated bananas. *Botanical Journal of the Linnean Society*, 55(359):302–312, 1955.
- [15] EV de B VILAS BOAS, RE Alves, HAC Filgueiras, and JB Menezes. Características da fruta. *MATSUURA, FCAU; FOLEGATTI, IS Banana: pós-colheita. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica*, 2001.
- [16] FAO-FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION. Desempenho da fruticultura nos principais países. Disponível em: <http://www.embrapa.br/mandioca-e-efruticultura/cultivos/banana>. Acesso em: 27/12/2016, Year=2016.
- [17] Cintia de Souza Silva, José Matheus Yalenti Perosa, Paulo Sérgio Rua, Carlos Luiz Milhomen de Abreu, Silvio César Pântano, Cássia Regina Yuriko Ide Vieira, and Rubem Marco de Oliveira Brizola. Avaliação econômica das perdas de banana no mercado varejista: um estudo de caso. *Revista Brasileira de Fruticultura*, pages 229–234, 2003.
- [18] MARF CRUZ. *da Utilização da casca de banana como biossorvente. 67p.* PhD thesis, Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2009.
- [19] Haytham MM Ibrahim. Green synthesis and characterization of silver nanoparticles using banana peel extract and their antimicrobial activity against representative microorganisms. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 8(3):265–275, 2015.

- [20] Paulo Henrique Fernandes Pereira, Kelly Cristina C Carvalho Benini, Cintia Yumi Watashi, Herman Jacobus Cornelis Voorwald, and Maria Odila Hilario Cioffi. Characterization of high density polyethylene (hdpe) reinforced with banana peel fibers. *BioResources*, pages 2351–2365, 2013.
- [21] S Vijayakumar, G Presannakumar, and NR Vijayalakshmi. Antioxidant activity of banana flavonoids. *Fitoterapia*, 79(4):279–282, 2008.
- [22] Ashraf Ali. Removal of mn (ii) from water using chemically modified banana peels as efficient adsorbent. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 7:57–63, 2017.
- [23] Opeyemi A Oyewo, Maurice S Onyango, and Christian Wolkersdorfer. Application of banana peels nanosorbent for the removal of radioactive minerals from real mine water. *Journal of environmental radioactivity*, 164:369–376, 2016.
- [24] Hang T Vu, Christopher J Scarlett, and Quan V Vuong. Phenolic compounds within banana peel and their potential uses: A review. *Journal of Functional Foods*, 40:238–248, 2018.
- [25] Anselme Payen. Mémoire sur la composition du tissu propre des plantes et du ligneux. *Comptes rendus*, 7:1052–1056, 1838.
- [26] TP Nevell. Cellulose and its derivatives: Chemistry, biochemistry and applications edited by jf kennedy, go phillips, dj wedlock and pa williams, ellis horwood, ltd, chichester, 1985. pp. 551, price£ 45.00. isbn 0-85312-704-2. *British Polymer Journal*, 17(4):378–378, 1985.
- [27] Dieter Klemm, Brigitte Heublein, Hans-Peter Fink, and Andreas Bohn. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(22):3358–3393, 2005.
- [28] T Solomons and W Graham. Química orgânica, volume 2, 7ª edição (2002). *Editora LTC, Rio de Janeiro*.
- [29] David N-S Hon and Nobuo Shiraishi. *Wood and cellulosic chemistry, revised, and expanded*. CRC Press, 2000.
- [30] Haibo Zhao, Ja Hun Kwak, Z Conrad Zhang, Heather M Brown, Bruce W Arey, and Johnathan E Holladay. Studying cellulose fiber structure by sem, xrd, nmr and acid hydrolysis. *Carbohydrate polymers*, 68(2):235–241, 2007.
- [31] Gilberto Siqueira, Julien Bras, and Alain Dufresne. Cellulosic bionanocomposites: a review of preparation, properties and applications. *Polymers*, 2(4):728–765, 2010.

- [32] Bruno Medronho, Anabela Romano, Maria Graça Miguel, Lars Stigsson, and Björn Lindman. Rationalizing cellulose (in) solubility: reviewing basic physicochemical aspects and role of hydrophobic interactions. *Cellulose*, 19(3):581–587, 2012.
- [33] Björn Lindman, Gunnar Karlström, and Lars Stigsson. On the mechanism of dissolution of cellulose. *Journal of Molecular Liquids*, 156(1):76–81, 2010.
- [34] Oliver Biermann, Erich Hädicke, Sebastian Koltzenburg, and Florian Müller-Plathe. Hydrophilicity and lipophilicity of cellulose crystal surfaces. *Angewandte Chemie International Edition*, 40(20):3822–3825, 2001.
- [35] Chihiro Yamane, Takeshi Aoyagi, Mariko Ago, Kazuishi Sato, Kunihiro Okajima, and Toshisada Takahashi. Two different surface properties of regenerated cellulose due to structural anisotropy. *Polymer journal*, 38(8):819, 2006.
- [36] Katarzyna Kotarska, Anna Świerczyńska, and Wojciech Dziemianowicz. Study on the decomposition of lignocellulosic biomass and subjecting it to alcoholic fermentation: Study on the decomposition of lignocellulosic biomass. *Renewable Energy*, 75:389–394, 2015.
- [37] MY Harun, AB Dayang Radiah, Z Zainal Abidin, and R Yunus. Effect of physical pretreatment on dilute acid hydrolysis of water hyacinth (*Eichhornia crassipes*). *Bioresource technology*, 102(8):5193–5199, 2011.
- [38] Sohrab Haghghi Mood, Amir Hossein Golfeshan, Meisam Tabatabaei, Gholamreza Salehi Jouzani, Gholam Hassan Najafi, Mehdi Gholami, and Mehdi Ardjmand. Lignocellulosic biomass to bioethanol, a comprehensive review with a focus on pretreatment. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 27:77–93, 2013.
- [39] Pushpa Singh, Archana Suman, Priyanka Tiwari, Namita Arya, Asha Gaur, and AK Shrivastava. Biological pretreatment of sugarcane trash for its conversion to fermentable sugars. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 24(5):667–673, 2008.
- [40] Xuejun Pan, Dan Xie, Neil Gilkes, David J Gregg, and Jack N Saddler. Strategies to enhance the enzymatic hydrolysis of pretreated softwood with high residual lignin content. In *Twenty-Sixth Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals*, pages 1069–1079. Springer, 2005.
- [41] Oscar J Sanchez and Carlos A Cardona. Trends in biotechnological production of fuel ethanol from different feedstocks. *Bioresource technology*, 99(13):5270–5295, 2008.

- [42] Luís Ricardo Martins Oliveira. *Estudo de alternativas de pré-tratamento e hidrólise do bagaço e palha de cana-de-açúcar para obtenção de etanol a partir de celulose*. PhD thesis, Universidade de São Paulo, 2012.
- [43] Marcela Freitas Andrade and Jorge Luiz Colodette. Dissolving pulp production from sugar cane bagasse. *Industrial Crops and Products*, 52:58–64, 2014.
- [44] REGINA YANAKO Moriya. Uso de xilanases e lacases de microrganismos no branqueamento de polpas organosolv de palha de cana-de-açúcar e estudo dos derivados celulósicos obtidos (use of microbial xylanases and laccases in the bleaching of organosolv pulps from sugarcane straw and study of the cellulosic derivatives obtained)[ph. d. thesis], 2007.
- [45] M.L.O. D’Almeida and Centro Técnico em Celulose e Papel (Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo). *Celulose e papel*. Publicação IPT. SENAI, Departamento Regional de São Paulo, Escola Theobaldo De Nigris, 1988.
- [46] Youssef Habibi, Lucian A Lucia, and Orlando J Rojas. Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications. *Chemical reviews*, 110(6):3479–3500, 2010.
- [47] R Malcolm Brown Jr, Inder M Saxena, and Krystyna Kudlicka. Cellulose biosynthesis in higher plants. *Trends in plant science*, 1(5):149–156, 1996.
- [48] Jisuke Hayashi, Akinori Sufoka, Junji Ohkita, and Sadayoshi Watanabe. The confirmation of existences of cellulose iii, iiiii, ivi, and ivii by the x-ray method. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters*, 13(1):23–27, 1975.
- [49] Eric S Gardiner and Anatole Sarko. Packing analysis of carbohydrates and polysaccharides. 16. the crystal structures of celluloses ivi and ivii. *Canadian journal of chemistry*, 63(1):173–180, 1985.
- [50] Elizabeth Dinand, Michel Vignon, Henri Chanzy, and Laurent Heux. Mercerization of primary wall cellulose and its implication for the conversion of cellulose i cellulose ii. *Cellulose*, 9(1):7–18, 2002.
- [51] Yoshiharu Nishiyama, Junji Sugiyama, Henri Chanzy, and Paul Langan. Crystal structure and hydrogen bonding system in cellulose i α from synchrotron x-ray and neutron fiber diffraction. *Journal of the American Chemical Society*, 125(47):14300–14306, 2003.
- [52] Yoshiharu Nishiyama, Paul Langan, and Henri Chanzy. Crystal structure and hydrogen-bonding system in cellulose i β from synchrotron x-ray and neutron fiber diffraction. *Journal of the American Chemical Society*, 124(31):9074–9082, 2002.

- [53] Paul Langan, Yoshiharu Nishiyama, and Henri Chanzy. X-ray structure of mercerized cellulose ii at 1 Å resolution. *Biomacromolecules*, 2(2):410–416, 2001.
- [54] Masahisa Wada, Henri Chanzy, Yoshiharu Nishiyama, and Paul Langan. Cellulose iii crystal structure and hydrogen bonding by synchrotron x-ray and neutron fiber diffraction. *Macromolecules*, 37(23):8548–8555, 2004.
- [55] Masahisa Wada, Laurent Heux, Yoshiharu Nishiyama, and Paul Langan. X-ray crystallographic, scanning microprobe x-ray diffraction, and cross-polarized/magic angle spinning ^{13}C nmr studies of the structure of cellulose iiiii. *Biomacromolecules*, 10(2):302–309, 2008.
- [56] *Cellulose*. Polymer monographs. Taylor & Francis, 1993.
- [57] Sarah EC Whitney, Michelle GE Gothard, John T Mitchell, and Michael J Gidley. Roles of cellulose and xyloglucan in determining the mechanical properties of primary plant cell walls. *Plant physiology*, 121(2):657–664, 1999.
- [58] Maya Jacob John and Sabu Thomas. Biofibres and biocomposites. *Carbohydrate polymers*, 71(3):343–364, 2008.
- [59] Haiping Yang, Rong Yan, Hanping Chen, Dong Ho Lee, and Chuguang Zheng. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86(12-13):1781–1788, 2007.
- [60] Martin A Hubbe, Orlando J Rojas, Lucian A Lucia, and Mohini Sain. Cellulosic nanocomposites: a review. *BioResources*, 3(3):929–980, 2008.
- [61] Ayse Alemdar and Mohini Sain. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues—wheat straw and soy hulls. *Bioresource technology*, 99(6):1664–1671, 2008.
- [62] L Heux, E Dinand, and MR Vignon. Structural aspects in ultrathin cellulose microfibrils followed by ^{13}C cp-mas nmr. *Carbohydrate Polymers*, 40(2):115–124, 1999.
- [63] Shaune J Hanley, Jean-Francois Revol, Louis Godbout, and Derek G Gray. Atomic force microscopy and transmission electron microscopy of cellulose from micrasterias denticulata; evidence for a chiral helical microfibril twist. *Cellulose*, 4(3):209, 1997.
- [64] Junji Sugiyama, Jan Persson, and Henri Chanzy. Combined infrared and electron diffraction study of the polymorphism of native celluloses. *Macromolecules*, 24(9):2461–2466, 1991.

- [65] S Yamanaka, K Watanabe, N Kitamura, M Iguchi, S Mitsuhashi, Y Nishi, and M Uryu. The structure and mechanical properties of sheets prepared from bacterial cellulose. *Journal of Materials Science*, 24(9):3141–3145, 1989.
- [66] István Szó and David Plackett. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. *Cellulose*, 17(3):459–494, 2010.
- [67] Dimo Platikanov and Dotchi Exerowa. *Highlights in colloid science*. John Wiley & Sons, 2009.
- [68] A Bhatnagar. *Isolation of Cellulose Nanofibers from Renewable Feed Stocks and Root Crops*. PhD thesis, University of Toronto, 2004.
- [69] Hon-Meng Ng, Lee Tin Sin, Tiam-Ting Tee, Soo-Tueen Bee, David Hui, Chong-Yu Low, and AR Rahmat. Extraction of cellulose nanocrystals from plant sources for application as reinforcing agent in polymers. *Composites Part B: Engineering*, 75:176–200, 2015.
- [70] A Bhatnagar and M Sain. Processing of cellulose nanofiber-reinforced composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 24(12):1259–1268, 2005.
- [71] Bruce J Zobel and Robert L McElwee. Variation of cellulose in loblolly pine. *Tappi*, 41(4):167–70, 1958.
- [72] Technical Association of the Pulp, Paper Industry (UNITED STATES OF AMERICA). Joint Textbook Committee of the Paper Industry, and Clarence Earl LIBBY. *Pulp and Paper Science and Technology... Edited by C. Earl Libby.[By Various Authors.]*. McGraw-Hill Book Company, 1962.
- [73] Paul PHILIPP and MLO D’ALMEIDA. Celulose e papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica. *Celulose e papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica*, 1988.
- [74] TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP and PAPER INDUSTRY. Total extractive content in wood.
- [75] Umberto Klock, GIB de Muñiz, José Anzaldo HERNANDEZ, and AS de Andrade. Química da madeira. *Curitiba: UFPR*, 3, 2005.
- [76] TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP and PAPER INDUSTRY. Acid-insoluble lignin in wood and pulp.
- [77] Dietrich Fengel and Gerd Wegener. Wood: chemistry, ultrastructure, reactions. *Walter de Gruyter*, 613:1960–82, 1984.

- [78] Otto Goldschmid. Ultraviolet spectra. In *Lignins: occurrence, formation, structure and reactions*, pages 241–298. John Wiley & Sons, New York, NY, USA, 1971.
- [79] ASSOCIACAO BRASILEIRA DE NORMAS TECNINCAS ABTCP. Normas tec-
nicas.
- [80] TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP and PAPER INDUSTRY. Tappi
standard methods.
- [81] M Cherubin. Introdução ao processo de extração de celulose e fabricação de papel.
São Paulo: ABTCP, 1999.
- [82] TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP and PAPER INDUSTRY. Pentosans
in wood.
- [83] TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP and PAPER INDUSTRY. Ash in
wood and pulp.
- [84] Tatsuko Hatakeyama and FX Quinn. *Thermal analysis: fundamentals and applica-
tions to polymer science*. [sl], 1999.
- [85] E H; Elias N C; Santos C; Resende S R C Santos, S. Caracterização zircônia
policristalina estabilizada por itria por difração de raios x. *Revista Militar de Ciencia
e Tecnologia*, 2014.
- [86] Marcelo E Alves, Yvonne P Mascarenhas, and Carlos MP Vaz. Aspectos teóricos
e perspectivas da aplicação do método de rietveld à quantificação mineralógica de
solos. *Embrapa Instrumentação Agropecuária. Boletim de Pesquisa e Desenvolvi-
mento*, 2005.
- [87] Scott A Speakman. Basics of x-ray powder diffraction. *the Center for Materials
Science and Engineering at MIT, Tech. Rep. Massachusetts-USA*, 2011.
- [88] BD Cullity and SR Stock. Elements of x-ray diffraction third edition prentice hall
upper saddle river, 2001.
- [89] How DiameterJ Works. Diameterj (imagej 1.48 or newer (including imagej 2. xx)
and fiji).
- [90] Richard Nock and Frank Nielsen. Statistical region merging. *IEEE Transactions on
pattern analysis and machine intelligence*, 26(11):1452–1458, 2004.
- [91] Nathan A Hotaling, Kapil Bharti, Haydn Kriel, and Carl G Simon. Diameterj: A
validated open source nanofiber diameter measurement tool. *Biomaterials*, 61:327–
338, 2015.

- [92] Wilson Araújo Lopes and Miguel Fascio. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. 2004.
- [93] B Smith. Infrared spectral interpretation: A systematic approachcrc press. *Boca Raton*, 1999.
- [94] RM Silverstein and FX Webster. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos, ltc: Rio de janeiro, 2000. *Quim. Nova*, 33(1):S1–S2, 2010.
- [95] Fumihiko Yoshinaga, Naoto Tonouchi, and Kunihiko Watanabe. Research progress in production of bacterial cellulose by aeration and agitation culture and its application as a new industrial material. *Bioscience, biotechnology, and biochemistry*, 61(2):219–224, 1997.
- [96] Huiqiong Yan, Xiuqiong Chen, Huangwang Song, Jiacheng Li, Yuhong Feng, Zaifeng Shi, Xianghui Wang, and Qiang Lin. Synthesis of bacterial cellulose and bacterial cellulose nanocrystals for their applications in the stabilization of olive oil pickering emulsion. *Food Hydrocolloids*, 72:127–135, 2017.
- [97] S Gea, FG Torres, OP Troncoso, CT Reynolds, F Vilasecca, M Iguchi, and T Peijs. Biocomposites based on bacterial cellulose and apple and radish pulp. *International Polymer Processing*, 22(5):497–501, 2007.
- [98] My Ahmed Said Azizi Samir, Fannie Alloin, and Alain Dufresne. Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. *Biomacromolecules*, 6(2):612–626, 2005.
- [99] Alfred D French and Michael Santiago Cintrón. Cellulose polymorphy, crystallite size, and the segal crystallinity index. *Cellulose*, 20(1):583–588, 2013.
- [100] LGJMA Segal, JJ Creely, AE Martin Jr, and CM Conrad. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the x-ray diffractometer. *Textile Research*, 29(10):786–794, 1959.
- [101] Rose Marry Araújo Gondim Tomaz, Edison Bittencourt, Nelson Paulieri Sabino, and Julio Isao Kondo. Crystallinity index determination on cellulosic fibers. *Bragantia*, 53(1):121–126, 1994.
- [102] Juan C Meza-Contreras, Ricardo Manriquez-Gonzalez, José A Gutiérrez-Ortega, and Yolanda Gonzalez-Garcia. Xrd and solid state ^{13}C -nmr evaluation of the crystallinity enhancement of ^{13}C -labeled bacterial cellulose biosynthesized by *Komagataeibacter xylinus* under different stimuli: A comparative strategy of analyses. *Carbohydrate research*, 461:51–59, 2018.

- [103] EM Podgorbunskikh, AL Bychkov, NV Bulina, and OI Lomovskii. Disordering of the crystal structure of cellulose under mechanical activation. *Journal of Structural Chemistry*, 59(1):201–208, 2018.
- [104] Nicoleta Terinte, Roger Ibbett, and Kurt Christian Schuster. Overview on native cellulose and microcrystalline cellulose i structure studied by x-ray diffraction (waxd): Comparison between measurement techniques. *Lenzinger Berichte*, 89:118–131, 2011.
- [105] Armel Le Bail, H Duroy, and JL Fourquet. Ab-initio structure determination of libw06 by x-ray powder diffraction. *Materials Research Bulletin*, 23(3):447–452, 1988.
- [106] HaM Rietveld. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of applied Crystallography*, 2(2):65–71, 1969.
- [107] P Thompson, DE Cox, and JB Hastings. Rietveld refinement of debye–scherrer synchrotron x-ray data from al₂o₃. *Journal of Applied Crystallography*, 20(2):79–83, 1987.
- [108] Juan Rodríguez-Carvajal. Recent developments of the program fullprof. *Commission on powder diffraction (IUCr). Newsletter*, 26:12–19, 2001.
- [109] John K Towns. Moisture content in proteins: its effects and measurement. *Journal of Chromatography A*, 705(1):115–127, 1995.
- [110] Peter Cameron. *Good pharmaceutical freeze-drying practice*. CRC Press, 1997.
- [111] Wei Wang. Lyophilization and development of solid protein pharmaceuticals. *International journal of pharmaceutics*, 203(1-2):1–60, 2000.
- [112] Patricio PERALTA-ZAMORA, E Esposito, J Reyes, and N Durán. Remediação de efluentes derivados da indústria de papel e celulose. tratamento biológico e fotocatalítico. *Química Nova*, 20(2):186–190, 1997.
- [113] EM Aregheore. Evaluation and utilization of noni (*morinda citrifolia*) juice extract waste in complete diets of goats. *Analysis*, 90(88.3):92–6, 2005.
- [114] Ralf Fügel, Reinhold Carle, and Andreas Schieber. A novel approach to quality and authenticity control of fruit products using fractionation and characterisation of cell wall polysaccharides. *Food Chemistry*, 87(1):141–150, 2004.
- [115] Zia-ur Rehman, M Rashid, and WH Shah. Insoluble dietary fibre components of food legumes as affected by soaking and cooking processes. *Food Chemistry*, 85(2):245–249, 2004.

- [116] Nirmala Bardiya, Deepak Somayaji, and Sunil Khanna. Biomethanation of banana peel and pineapple waste. *Bioresource technology*, 58(1):73–76, 1996.
- [117] Debabandya Mohapatra, Sabyasachi Mishra, and Namrata Sutar. Banana and its by-product utilisation: an overview. 2010.
- [118] Adegboyega O Ketiku. Chemical composition of unripe (green) and ripe plantain (musa paradisiaca). *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 24(6):703–707, 1973.
- [119] Beatriz Montao-Leyva, Francisco Rodriguez-Felix, Patricia Torres-Chavez, Benjamin Ramirez-Wong, Jaime Lopez-Cervantes, and Dalia Sanchez-Machado. Preparation and characterization of durum wheat (*triticum durum*) straw cellulose nanofibers by electrospinning. *Journal of agricultural and food chemistry*, 59(3):870–875, 2011.
- [120] Ivana Pastorova, Robert E Botto, Peter W Arisz, and Jaap J Boon. Cellulose char structure: a combined analytical py-gc-ms, ftir, and nmr study. *Carbohydrate Research*, 262(1):27–47, 1994.
- [121] Arup Mandal and Debabrata Chakrabarty. Isolation of nanocellulose from waste sugarcane bagasse (scb) and its characterization. *Carbohydrate Polymers*, 86(3):1291–1299, 2011.
- [122] Renata SD Castro, Laércio Caetano, Guilherme Ferreira, Pedro M Padilha, Margarida J Saeki, Luiz F Zara, Marco Antonio U Martines, and Gustavo R Castro. Banana peel applied to the solid phase extraction of copper and lead from river water: preconcentration of metal ions with a fruit waste. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(6):3446–3451, 2011.
- [123] Robin Zuluaga, Jean Luc Putaux, Javier Cruz, Juan Vélez, Iñaki Mondragon, and Piedad Gañán. Cellulose microfibrils from banana rachis: Effect of alkaline treatments on structural and morphological features. *Carbohydrate Polymers*, 76(1):51–59, 2009.
- [124] Roni Marcos dos Santos, Wilson Pires Flauzino Neto, Hudson Alves Silvério, Douglas Ferreira Martins, Noélio Oliveira Dantas, and Daniel Pasquini. Cellulose nanocrystals from pineapple leaf, a new approach for the reuse of this agro-waste. *Industrial Crops and Products*, 50:707–714, 2013.
- [125] Mohammad L Hassan, Aji P Mathew, Enas A Hassan, and Kristiina Oksman. Effect of pretreatment of bagasse pulp on properties of isolated nanofibers and nanopaper sheets. *Wood and Fiber Science*, 42(3):362–376, 2010.

- [126] Juan I Morán, Vera A Alvarez, Viviana P Cyras, and Analia Vázquez. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. *Cellulose*, 15(1):149–159, 2008.
- [127] MK Mohamad Haafiz, Azman Hassan, Zainoha Zakaria, and IM Inuwa. Isolation and characterization of cellulose nanowhiskers from oil palm biomass microcrystalline cellulose. *Carbohydrate Polymers*, 103:119–125, 2014.
- [128] Silviya Elanthikkal, Unnikrishnan Gopalakrishnapanicker, Soney Varghese, and James T Guthrie. Cellulose microfibrils produced from banana plant wastes: Isolation and characterization. *Carbohydrate Polymers*, 80(3):852–859, 2010.
- [129] Wagner J Barreto, Romulo A Ando, Paulo S Santos, and Waleria P Silva. Preparation, uv–vis, ir, epr and resonance raman study of fe, ni, co and zn dioxolene complexes. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 68(3):612–618, 2007.
- [130] RC Sun, J Tomkinson, PL Ma, and SF Liang. Comparative study of hemicelluloses from rice straw by alkali and hydrogen peroxide treatments. *Carbohydrate Polymers*, 42(2):111–122, 2000.
- [131] Wenshuai Chen, Haipeng Yu, Yixing Liu, Yunfei Hai, Mingxin Zhang, and Peng Chen. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from four plant cellulose fibers using a chemical-ultrasonic process. *Cellulose*, 18(2):433–442, 2011.
- [132] C Pappas, PA Tarantilis, I Daliani, Thomas Mavromoustakos, and M Polissiou. Comparison of classical and ultrasound-assisted isolation procedures of cellulose from kenaf (*hibiscus cannabinus* l.) and eucalyptus (*eucalyptus rodustrus* sm.). *Ultrasonics Sonochemistry*, 9(1):19–23, 2002.
- [133] B Deepa, Eldho Abraham, Bibin Mathew Cherian, Alexander Bismarck, Jonny J Blaker, Laly A Pothan, Alcides Lopes Leao, Sivoney Ferreira De Souza, and M Kottaisamy. Structure, morphology and thermal characteristics of banana nano fibers obtained by steam explosion. *Bioresource Technology*, 102(2):1988–1997, 2011.
- [134] Rosimeire Cavalcante dos Santos, Angélica de Cássia Oliveira Carneiro, Paulo Fernando Trugilho, Lourival Marin Mendes, and Ana Márcia Macedo Ladeira Carvalho. Análise termogravimétrica em clones de eucalipto como subsídio para a produção de carvão vegetal. *Cerne*, 18(1):143–151, 2012.
- [135] DK Shen, Sai Gu, and Anthony V Bridgwater. Study on the pyrolytic behaviour of xylan-based hemicellulose using tg–ftir and py–gc–ftir. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 87(2):199–206, 2010.

- [136] Ana Flávia Neves Mendes Castro et al. Efeito da idade e de materiais genéticos de eucalyptus sp. na madeira e carvão vegetal. 2011.
- [137] Gabor Varhegyi, Michael Jerry Antal Jr, Emma Jakab, and Piroska Szabó. Kinetic modeling of biomass pyrolysis. *Journal of analytical and Applied Pyrolysis*, 42(1):73–87, 1997.
- [138] YF Liao. Mechanism study of cellulose pyrolysis. *HangZhou, China: ZheJiang University*, 2003.
- [139] Ali Chami Khazraji and Sylvain Robert. Interaction effects between cellulose and water in nanocrystalline and amorphous regions: a novel approach using molecular modeling. *Journal of Nanomaterials*, 2013:44, 2013.
- [140] SV Canevalo Ciência dos Polímeros. um texto básico para tecnólogos e engenheiros. *Artliber editora ltda*, 2006.
- [141] Sambhu Bhadra and Dipak Khastgir. Determination of crystal structure of polyaniline and substituted polyanilines through powder x-ray diffraction analysis. *Polymer Testing*, 27(7):851–857, 2008.
- [142] Abigail Salles LISBÃO. Estrutura e propriedades dos polímeros. *São Carlos: EdUFSCar*, 2004.
- [143] PEAK Fitting Module. Northampton: Originlab corporation. *One Roundhouse Plaza*, 2002.
- [144] Microcal Origin. Microcal software inc. *One Roundhouse Plaza, Northampton, MA*, 1060, 1997.
- [145] Vitalij Pecharsky and Peter Zavalij. *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials*. Springer Science & Business Media, 2008.
- [146] GS Pawley. Unit-cell refinement from powder diffraction scans. *Journal of Applied Crystallography*, 14(6):357–361, 1981.
- [147] E Jansen, W Schäfer, and G Will. R values in analysis of powder diffraction data using rietveld refinement. *Journal of Applied Crystallography*, 27(4):492–496, 1994.
- [148] Jorge Correa de Araújo, Lídia Sena, Ivan Napoleão Bastos, and GD de A. Soares. Síntese da hidroxiapatita e refinamento estrutural por difração de raios-x. *Química Nova*, 30(8):1853, 2007.
- [149] Satoko Okubayashi, Ulrich J Griesser, and Thomas Bechtold. A kinetic study of moisture sorption and desorption on lyocell fibers. *Carbohydrate Polymers*, 58(3):293–299, 2004.

-
- [150] Rodrigo L Silveira, Stanislav R Stoyanov, Andriy Kovalenko, and Munir S Skaf. Cellulose aggregation under hydrothermal pretreatment conditions. *Biomacromolecules*, 17(8):2582–2590, 2016.
- [151] Catherine Joly, Robert Gauthier, and Marielle Escoubes. Partial masking of cellulosic fiber hydrophilicity for composite applications. water sorption by chemically modified fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 61(1):57–69, 1996.
- [152] Vitaly Kocherbitov, Stefan Ulvenlund, Maria Kober, Kjell Jarring, and Thomas Arnebrant. Hydration of microcrystalline cellulose and milled cellulose studied by sorption calorimetry. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112(12):3728–3734, 2008.
- [153] Karen Marabezi. *Estudo sistemático das reações envolvidas na determinação dos teores de lignina e holoceleulose em amostras de bagaço e palha de cana-de-açúcar*. PhD thesis, Universidade de São Paulo, 2009.
- [154] Kentaro Abe, Shinichiro Iwamoto, and Hiroyuki Yano. Obtaining cellulose nanofibers with a uniform width of 15 nm from wood. *Biomacromolecules*, 8(10):3276–3278, 2007.