



**UFAM**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS - UFAM  
FACULDADE DE TECNOLOGIA - FT  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS – PPGCEM**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCELULOSE A  
PARTIR DA FOLHA DE ABACAXI (*Ananás comosus* (L) Merrill)  
CV. VITÓRIA**

**SILMA DE SÁ BARROS**

Manaus – AM  
2020

**SILMA DE SÁ BARROS**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCELULOSE A  
PARTIR DA FOLHA DE ABACAXI (*Ananás comosus* (L) Merrill)  
CV. VITÓRIA**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Faculdade de Tecnologia da Universidade Federal do Amazonas, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Dr. Lizandro Manzato  
Coorientador: Dr. Flávio Augusto de Freitas

Manaus – AM  
2020

À minha amada mãe Antônia Maria Dias, por ser minha inspiração de vida, minha força e meu porto seguro, pelos ensinamentos de vida, pela dedicação e amor incondicional.

Ao meu amado pai Alfredo Gomes (*in memoriam*) que não está mais entre nós, mas que continuará sendo uma inspiração de bondade, honestidade e alegria. Sua lembrança sempre me fará ser a minha melhor versão.

À minha amada irmã Simone, minha companheira de vida, que sempre me incentivou, me apoiou, e por sempre ter me ajudado em todos os momentos que precisei. Aos meus irmãos Mozart, Rodrigo e Misael pelo carinho e companheirismo.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, pelo dom da vida, pela sua infinita bondade e por sempre guiar meus caminhos.

À minha família, pelo amor incondicional, incentivo, compreensão, carinho, dedicação e principalmente por sempre acreditarem em mim.

Ao meu querido orientador Prof. Dr. Lizandro Manzato, pelo apoio, pela confiança em mim depositada, por todos os incentivos, conselhos e conhecimento adquirido.

Ao meu amigo querido coorientador Dr. Flávio Augusto de Freitas, pelas suas excelentes contribuições científicas, pelo companheirismo, pelos ensinamentos ao longo destes anos e por sempre me motivar a seguir. Além de todas as correções minuciosas na parte escrita.

A Universidade Federal do Amazonas – UFAM, pela oportunidade e a todos que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

A todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, pois, sem vocês não seria possível dar continuidade nesse trabalho, a todos o meu “muito obrigado”

Ao Laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomateriais (LSCN) do Instituto Federal do Amazonas – IFAM, onde foi realizada a pesquisa.

Ao meu amigo técnico laboratorista Ms. Wanison André Gil Pessoa, pelos seus ensinamentos, pela compreensão e principalmente pela paciência.

Aos meus amigos Alexandra Rosas, Joab Arouche, Ana Paula e Ygor Leite, pela convivência, pelo conhecimento trocado, pelos almoços, pelas angústias compartilhadas após as provas (haha) e pelo incentivo de cada um.

Aos meus amigos de laboratórios Marcella Cortes, Erick Oliveira, Larissa Mendonça e Mitsuo Takeno, por todo apoio e conhecimento compartilhado.

Ao Professor Dr. Valdeir Arantes e a Ms. Bárbara Pereira, pelo total apoio na fase final da pesquisa.

À CAPES, pelo amparo financeiro.

## Ficha Catalográfica

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

B277n Barros, Silma de Sá  
Síntese e caracterização de nanocelulose a partir da folha de abacaxi (ananás comosus (L) merril) c.v. vitória / Silma de Sá Barros . 2020  
69 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Lizandro Manzato  
Coorientador: Flávio Augusto de Freitas  
Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Amazonas.

1. Ananás comosus. 2. celulose. 3. nanocristais de celulose. 4. nanofibrilas de celulose. I. Manzato, Lizandro. II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

Não é o mais forte que sobrevive, nem o mais  
inteligente, mas o que melhor se adapta  
às mudanças.

**Charles Darwin.**

## RESUMO

As folhas do abacaxizeiro são normalmente queimadas ao final da colheita dos frutos, e, por isso, não são exploradas e aplicadas comercialmente. Nesse contexto, esse trabalho visou à caracterização da folha do abacaxi (FFA) da variedade Vitória, a qual é estudada pela primeira vez para a extração e caracterização de nanocristais de celulose (CNC) e nanofibrilas de celulose (CNF). Primeiramente, foram avaliados os teores de umidade (8%), de cinzas (6,2%), de extrativos (12%), de lignina (20,28%), de holocelulose (54,75%) e de alfacelulose (46,85%), confirmando a possibilidade de obter um alto rendimento em celulose a partir desse rejeito. A purificação da celulose foi realizada através da aplicação de clorito de sódio ( $\text{NaClO}_2$ ) e de ácido acético glacial ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), e a sua extração, seguiu-se com o isolamento dos CNCs, onde estes foram obtidos através de hidrólise ácida utilizando  $\text{H}_2\text{SO}_4$  60% (m/m). Para o isolamento das CNFs, utilizou-se o método mecânico aplicando um moinho desfibrilador Super Mass Colloider. Após os dois processos, os materiais resultantes foram congelados e liofilizados para serem caracterizados. Em seguida, as amostras *in natura*, celulose, CNCs e CNFs foram caracterizadas pelas técnicas de fluorescência de raios X (FRX), de difração a Laser (DLS), de difração de raios X (DRX), de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), de análise termogravimétrica (TGA) e de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Por FRX, demonstrou-se que o elemento majoritário nas folhas é o potássio (55,28%), seguido de cálcio (31,15%), silício (2,89%) e manganês (2,71%). Nas análises de DRX, foi observada uma mudança em cada amostra analisada, onde a amostra *in natura* e a celulose apresentaram características de materiais semicristalinos com estruturas da celulose tipo I. Nas CNFs ocorreu um aumento na cristalinidade ao se comparar com a celulose extraída. No entanto, após vários ciclos, foi constatada uma queda na cristalinidade. Com relação aos CNCs, houve um aumento em sua cristalinidade evidenciando eficiência do método utilizado. Já os espectros de FTIR apresentaram bandas características de celulose, sendo semelhantes para todas as amostras. Através das análises TGA foi possível observar os estágios de degradação térmica dos materiais. Por fim, a técnica MEV evidenciou que a amostra *in natura* possui formato lamelar com superfícies lisas ao passo que, após a extração da celulose, esse formato é preservado, apenas alterando a superfície de lisa para rugosa. Assim, esse trabalho mostrou o alto potencial de produção de celulose e seus derivados a partir de um rejeito pouco aproveitado, agregando valor e dando possibilidade de novas aplicações.

**Palavras-chave:** *Ananás comosus*, celulose, nanocristais de celulose, nanofibrilas de celulose.

## ABSTRACT

The pineapple leaves are usually burned at the end of the fruit harvest, and, therefore, are not explored and applied commercially. In this context, this work aimed to characterize the pineapple leaf (FFA) of the Vitória variety, which is studied for the first time for the extraction and characterization of cellulose nanocrystals (CNC) and cellulose nanofibrils (CNF). Firstly, moisture (8%), ash (6.2%), extractive (12%), lignin (20.28%), holocellulose (54.75%) and  $\alpha$ -cellulose (46.85) contents were evaluated, confirming the possibility of obtaining a high cellulose yield from this waste. Purification of cellulose was carried out by applying sodium chlorite ( $\text{NaClO}_2$ ) and glacial acetic acid ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). After the cellulose extraction, the CNCs were isolated, where they were obtained through acid hydrolysis, with 60%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (w / w). For the isolation of CNFs, the mechanical method was used by applying a Super Mass Colloider defibrillator mill. After the two processes, the resulting materials were frozen and lyophilized to be characterized. Then, the milled samples, cellulose, CNCs and CNFs were characterized by the techniques of X-ray fluorescence (FRX), Laser diffraction (DLS), X-ray diffraction (DRX), infrared spectroscopy with Fourier transform (FT-IR), thermogravimetric analysis (TGA), scanning electron microscopy (SEM). By FRX, it was demonstrated that the major element in the leaves is potassium (55.28%), followed by calcium (31.15%), silicon (2.89%), and manganese (2.71%). In the XRD analyzes, a change was observed in each sample analyzed, where the fresh sample and the cellulose presented characteristics of semicrystalline materials with type I cellulose structures. cycles there was a drop in crystallinity and for CNCs there was an increase in crystallinity, showing efficiency of the method used. The FTIR spectra showed characteristic bands of cellulose, being similar for all samples. Through the TGA analyzes it was possible to observe the stages of thermal degradation was evidenced by SEM that the fresh sample has a lamellar shape with smooth surface, and, after cellulose extraction, this shape was preserved, with a change from smooth to rough surface. Thus, the leaves of the pineapple were shown to have a high potential to produce cellulose and its derivatives from an underutilized waste, adding value and allowing the possibility of new applications.

**Keyword:** *Ananás comosus*, cellulose, cellulose nanocrystals, cellulose nanofibrils.

## LISTAS DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Plantação de abacaxi da espécie Vitória.....	18
<b>Figura 2</b> - Distribuição das folhas do abacaxizeiro, A - mais velha a F - mais nova, e b) apresenta as possíveis mudas do abacaxizeiro: a) coroa (ápice); b) filhote (pedúnculo); c) filhote-rebentão e d) caule .....	19
<b>Figura 3</b> - Distribuição e estrutura da celulose, hemicelulose e lignina na biomassa. ....	21
<b>Figura 4</b> - Representação esquemática da estrutura da fibra vegetal: parede primária, lamela média, lúmen, S1 – parede secundária externa, S2 – meio parede secundária e S3 – parede secundária interna. ....	22
<b>Figura 5</b> - Moléculas de celulose.....	24
<b>Figura 6</b> – Empacotamento das fibras de celulose .....	27
<b>Figura 7</b> - Métodos de extração de CNC e CNF. ....	29
<b>Figura 8</b> - Folhas do Ananás " Vitória". ....	31
<b>Figura 9</b> - Folhas do abacaxi em diversos tamanhos: a) folhas inteiras; b) cortadas em tamanhos de 2 cm e c) folhas em estufa. ....	33
<b>Figura 10</b> - Etapa da moagem: a) folhas secas; b) moinho de facas e c) folhas moídas. ....	33
<b>Figura 11</b> - a) estufa utilizada para secagem e b) folhas moídas após análise do teor de umidade. ....	34
<b>Figura 12</b> - Procedimento de cinzas: a) mufla e b) cinzas após mufla. ....	35
<b>Figura 13</b> - Aparelhagem de soxhlet com a amostra em ebulição.....	36
<b>Figura 14</b> - Preparo da lignina: a) lignina após agitação em ácido; b) filtragem e c) lignina após filtração.....	37
<b>Figura 15</b> - Algumas etapas do processo de extração: a) banho de gelo, b) início da filtragem, c) após filtragem e d) após secagem.....	39
<b>Figura 16</b> - a) holocelulose triturada; b) holocelulose em meio ácido; c) filtragem da alfacelulose; d) alfacelulose após filtragem e e) estufa para secagem. ....	40
<b>Figura 17</b> - Etapas do processo de extração da celulose a partir das folhas do abacaxi: a) fibras em agitador; b) banho de gelo; c) tubos para centrifugar; d) após centrifugar e e) celulose seca. ....	41
<b>Figura 18</b> - Isolamento de CNCs: a) suspensão após hidrólise, b) centrifugação da suspensão e c) suspensão após liofilização.....	42
<b>Figura 19</b> - Etapas do processamento para obtenção das nanofibrilas: a) moinho masuko, b) processamento da amostra e C) amostra após liofilização. ....	43

<b>Figura 20</b> - Preparação da amostra para análise de DRX: a) fibras in natura em porta-amostra b) celulose e nanoceluloses para análise e c) Difratorômetro de raios X. ....	44
<b>Figura 21</b> - Amostras para análise de FTIR: a) fibra in natura, b) celulose e nanoceluloses para análise e c) Infravermelho da marca Agilent Technologies. ....	45
<b>Figura 22</b> - Análise térmica: a) amostra in natura, b) celulose e nanocelulose c) equipamento TGA-50 da marca SHIMADZU. ....	45
<b>Figura 23</b> – Amostras para análise de DLS: a) suspensões de CNC e b) amostras de CNF ...	46
<b>Figura 24</b> - Difratometria de raios X da amostra in natura e celulose (esquerda) e alguns ciclos do processo de desfibrilação das CNFs (direita).....	50
<b>Figura 25</b> - Difratometria de raios X das amostras in natura, celulose, CNF e CNC.....	51
<b>Figura 26</b> - Espectros das amostras in natura, celulose, CNC e CNF. ....	53
<b>Figura 27</b> - TG e DTG da fibra in natura do abacaxi. ....	54
<b>Figura 28</b> - TG e DTG das CNFs durante o processo de desfibrilação mecânica.....	55
<b>Figura 29</b> - TG e DTG das amostras da fibra in natura, celulose, CNF e CNCs.....	55
<b>Figura 30</b> - Microscopia da fibra in natura sem tratamento .....	56
<b>Figura 31</b> - Microscopia da celulose obtida .....	57
<b>Figura 32</b> - Distribuição do tamanho de partículas de CNCs.....	57
<b>Figura 33</b> – Distribuição de tamanho das partículas de CNFs .....	58

## LISTAS DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Tipos e fontes de CNCs e CNFs.....	26
<b>Tabela 2:</b> Resultados dos teores analisados para composição lignocelulósica das folhas de abacaxi cv. Vitória.....	47
<b>Tabela 3:</b> Análise elementar por FRX .....	48

## LISTAS DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>CNC</b>	Nanocristal de celulose
<b>CNF</b>	Nanofibrila de celulose
<b>DLS</b>	Difração a laser
<b>DRX</b>	Difração de raios X
<b>EMBRAPA</b>	Empresa Brasileira de Pesquisa e Agropecuária
<b>FAO</b>	Organização de Alimentação e Agricultura das Nações Unidas
<b>FFA</b>	Fibra da folha do abacaxi
<b>FRX</b>	Fluorescência de raios X
<b>FTIR</b>	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier
<b>GP</b>	Grau de polimerização
<b>IBGE</b>	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
<b>IFAM</b>	Instituto Federal do Amazonas
<b>INCAPER</b>	Instituto Capixaba de Pesquisa Assistência Técnica e Extensão Rural
<b>UFAM</b>	Universidade Federal do Amazonas
<b>TAPPI</b>	Technical Association of the Pulp and Paper Industry
<b>TGA</b>	Análise Termogravimétrica

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>14</b>
<b>1.1 Objetivos</b> .....	<b>16</b>
<b>1.1.1 Objetivo geral</b> .....	<b>16</b>
<b>1.1.2 Objetivos específicos</b> .....	<b>16</b>
<b>2. REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	<b>17</b>
<b>2.1 Abacaxi</b> .....	<b>17</b>
<b>2.2 Espécie estudada do abacaxi (<i>Ananás comosus</i>) – variedade cultivada c.v vitória</b> ....	<b>18</b>
<b>2.3 Estrutura da folha do abacaxizeiro e alguns estudos</b> .....	<b>19</b>
<b>2.5 Fibras e estrutura das fibras</b> .....	<b>21</b>
<b>2.6 Lignina</b> .....	<b>22</b>
<b>2.8 Celulose</b> .....	<b>24</b>
<b>2.9 Nanocelulose</b> .....	<b>25</b>
<b>2.9.1 Nanocristais de celulose - CNCs</b> .....	<b>27</b>
<b>2.9.2 Nanofibrilas de celulose - CNFs</b> .....	<b>28</b>
<b>2.10 Métodos de extração de nanocelulose</b> .....	<b>28</b>
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>31</b>
<b>3.1 Materiais utilizados</b> .....	<b>31</b>
<b>3.2 Etapas do processo</b> .....	<b>32</b>
<b>3.3 Preparo do material</b> .....	<b>33</b>
<b>3.4 Caracterização química e física das folhas do abacaxizeiro</b> .....	<b>34</b>
<b>3.4.1 Teor de umidade</b> .....	<b>34</b>
<b>3.4.2 Teor de cinzas</b> .....	<b>35</b>
<b>3.4.3 Teor de extrativos</b> .....	<b>35</b>
<b>3.4.4 Teor de lignina</b> .....	<b>37</b>
<b>3.4.5 Teor de holocelulose</b> .....	<b>38</b>
<b>3.4.6 Teor de alfacelulose</b> .....	<b>40</b>
<b>3.4.7 Extração e teor da celulose</b> .....	<b>41</b>
<b>3.5 Obtenção das nanoceluloses</b> .....	<b>42</b>
<b>3.5.1 Nanocristais de celulose - CNCs</b> .....	<b>42</b>
<b>3.5.2 Nanofibrilas de celulose - CNFs</b> .....	<b>43</b>
<b>3.6 Caracterização das amostras <i>in natura</i>, celulose, CNC e CNF.</b> .....	<b>43</b>

<b>3.6.1 Fluorescência de raios X (FRX) .....</b>	<b>44</b>
<b>3.6.2 Difração de raios X .....</b>	<b>44</b>
<b>3.6.3 Espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....</b>	<b>45</b>
<b>3.6.4 Análise termogravimétrica (TGA) .....</b>	<b>45</b>
<b>3.6.5 Microscopia eletrônica de Varredura – MEV .....</b>	<b>46</b>
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>47</b>
<b>4.1 Caracterização química e física.....</b>	<b>47</b>
<b>4.2 Fluorescência de raios X da amostra <i>in natura</i>.....</b>	<b>48</b>
<b>4.3 Difração de raios X.....</b>	<b>48</b>
<b>4.5 Análise Termogravimétrica (TGA e DTG) .....</b>	<b>53</b>
<b>4.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....</b>	<b>56</b>
<b>4.7 Distribuição do tamanho de partículas.....</b>	<b>57</b>
<b>5. CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>60</b>
<b>PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>61</b>
<b>6. REFERÊNCIAS.....</b>	<b>62</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O avanço do desenvolvimento tecnológico acarreta uma preocupação alarmante com a saúde ambiental. Com isso, pesquisadores buscam desenvolver alternativas biodegradáveis para criação de novos materiais que não agredem o meio ambiente. Dentre os recursos naturais, as fibras vegetais ou lignocelulósicas ganharam grande destaque e estão sendo aplicadas em diversos setores, tais como: automotivos, infraestruturas, biomedicinas, produção de móveis, embalagens etc. As fibras que se destacam são as provenientes de kenaf, juta, dendê, algodão, linho, banana, cânhamo, sisal e fibra da folha do abacaxi (FFA) (TODKAR; PATIL, 2019).

Dentre as fontes de materiais lignocelulósicos existentes, as folhas do abacaxizeiro, embora amplamente disponíveis na agricultura, ainda são pouco estudadas. O abacaxi é originário de países da América do Sul, como Colômbia, Brasil e Paraguai, pertence à família das bromeliáceas, da subclasse monocotiledôneas, do gênero *Ananás*, da espécie *Ananás comosus*, conhecido como a rainha das fruteiras (PUTRA et al., 2018; RAVINDRAN; SREEKALA; THOMAS, 2019; TODKAR; PATIL, 2019). O Brasil é o segundo maior produtor de abacaxi do mundo, produzindo mais de 1 bilhão de frutos anualmente e gerando o dobro de resíduos que, na maioria das vezes, não possuem uma destinação adequada (FAOSTAT, 2017).

A variedade Vitória é geneticamente modificada, criada em laboratório pelo pesquisador José Ventura no Estado do Espírito Santo (VENTURA; COSTA; CAETANO, 2009). E ao observar que essa variedade possui excelentes características, tais como a ausência de espinhos, a resistência a pragas, além de ser mais doce e possuir um peso maior que o abacaxi tradicional, muitos agricultores interessaram-se pela espécie, passando a ser cultivada em outros estados (FARIAS VIÉGAS AQUIJE, DE et al., 2010).

O Amazonas é o segundo maior produtor de abacaxi da região Norte, produzindo somente no ano de 2018 cerca de 90 milhões desses frutos. A maior concentração da produção se dá nos municípios de Itacoatiara e Careiro da Várzea. Segundo o Relatório de Atividades Trimestrais (RAT) do Instituto de Desenvolvimento Agropecuário e Florestal Sustentável do Estado do Amazonas (IDAM), os dois municípios produzem 82% da produção de abacaxi do estado do Amazonas, o que representa 6% da produção nacional (INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE), 2019)).

A produção do abacaxi resulta em dois tipos de rejeitos: os gerados a partir de processos da industrialização das frutas e os derivados da colheita dos frutos, principalmente

as folhas, pois estas muitas das vezes são queimadas ao final da colheita e, com isso, levantam-se algumas questões ambientais e preocupações a longo prazo (SINGH et al., 2019; YUSOF; YAHYA; ADAM, 2015). São diversas as vantagens de pesquisar novas aplicações para os resíduos da cultura do abacaxi, visto que o estado do Amazonas apresenta uma produção em longa escala de diversas variedades cultivadas, o que gera uma grande quantidade de rejeitos (HAZARIKA et al., 2017), cuja utilização reduzirá a poluição ambiental, minimizará o desperdício e agregará valor. Outro fator importante é que existem poucos estudos em relação a essa variedade e não foram encontrados na literatura artigos sobre extração de celulose e nanocelulose a partir dessa variedade (YUSOF; YAHYA; ADAM, 2015).

No entanto, as pesquisas, em geral, acerca das folhas do abacaxizeiro, mostram que elas podem ser processadas até que se tornem produtos de valor agregado, pois recentemente foi considerado como recurso para o desenvolvimento da economia através de produtos artesanais comercializáveis (HAZARIKA et al., 2017).

Na literatura pode-se encontrar estudos relacionados à extração e a aplicações da FFA para produção de papéis, para reforços em matrizes cimentícias e poliméricas, além de aplicáveis também em utensílios, artesanato, fabricação de fios de alta qualidade para vestuários, produtos para absorção acústica e entres outros (HAZARIKA et al., 2017; PUTRA et al., 2018; SINGH et al., 2019).

Sabe-se que as folhas, em questão, são uma fonte rica em celulose, o polímero mais abundante da terra. Além de ser renovável, biodegradável e de baixo custo, apresenta excelentes características em suas propriedades físicas e mecânicas. Dependendo do tipo de celulose, ela pode ser utilizada em alimentos, fármacos e medicina. Também pode ser aplicada em nanocompósitos poliméricos ao reduzir o tamanho da celulose para a escala nano, sendo denominados como nanocristais de celulose (CNC) e nanofibrilas de celulose (CNF) (VIANA et al., 2019).

Dentro dessa linha de pesquisa de reforço de nanocompósitos poliméricos, estudos acadêmicos destacam atualmente a utilização da nanocelulose devido a suas excelentes propriedades, tais como alta resistência, flexibilidade, material viscoelástico e alta relação de aspecto (relação comprimento/diâmetro) (TURNER; KUMAR, 2018), o que é uma vantagem para esse material que vem ganhando atenção na área de materiais.

O interesse em utilizar as propriedades da nanocelulose é crescente e ainda há muito para se descobrir, desde a sua extração, incorporação em novos materiais, as inúmeras

aplicações, até a obtenção de novos produtos a partir da nanocelulose. Portanto, visando ao potencial produtivo e a ampla disponibilidade da folha do abacaxi presente, esse trabalho tem por objetivo caracterizar o rejeito lignocelulósico, além de extrair e caracterizar o CNC e a CNF da FFA.

## **1.1 Objetivos**

### **1.1.1 Objetivo geral**

Extrair celulose a partir das folhas do abacaxizeiro (*Ananás comosus* (L). Merrill) cv. Vitória, além de obter a nanocelulose e caracterizá-la.

### **1.1.2 Objetivos específicos**

- Obter celulose a partir das folhas do abacaxizeiro;
- Caracterizar o material *in natura* e a celulose obtida através das técnicas de fluorescência de raios X (FRX), de difração de raios X (DRX), de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), de análise termogravimétrica (TG) e de microscopia eletrônica de varredura (MEV).
- Obter os nanocristais de celulose (CNCs) através da hidrólise ácida da celulose extraída;
- Obter as nanofibrilas de celulose (CNFs) por rota mecânica, utilizando moinho desfibrilador Masuko a partir da celulose extraída;
- Caracterizar os CNCs e as CNFs através das técnicas de difração a Laser (DLS), de difração de raios X (DRX), de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e de análise termogravimétrica (TGA).

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Abacaxi

O abacaxi é uma planta nativa da América, vista pela primeira vez por Colombo, em 1493, em uma ilha das Índias Ocidentais. Após o acontecido, o abacaxi foi espalhado por toda a região costeira da América do Sul. Os portugueses introduziram essa fruta nas regiões tropicais e para diversas partes no mundo como o sul e leste da África, Madagascar, Índia, China, Filipinas e Malásia (LIMA et al., 2017).

Os maiores cultivadores de abacaxi do mundo são: Costa Rica, Brasil, Filipinas, Tailândia, Indonésia, Índia, Nigéria, China, México e Colômbia. Juntos, chegam a produzir cerca de 70% da produção mundial (WALI, 2019).

O Brasil cultivou no ano de 2016 um total de 1.796.370 frutos (IBGE, 2017; REINHARDT et al., 2018), sendo que a maior produção de abacaxi se concentra na região norte do país, com o estado do Pará gerando um total de 412.102 toneladas, seguido pela região do nordeste com o estado da Paraíba cultivando 283.362 toneladas e pela região sudeste com Minas Gerais produzindo 251.429 toneladas. O país exporta principalmente para Argentina, Holanda, Irã, Bolívia e Chile.

O tempo de ciclo do abacaxizeiro para produzir o primeiro fruto é de 12 a 30 meses (SEBRAE, 2016) e atualmente, a planta é cultivada em quase todos os cantos do mundo e, devido a suas múltiplas aplicações, tornou-se uma das frutas mais consumidas do mundo, podendo ser consumida *in natura*, sucos, congelados, enlatados, cristalizados, em forma de passas, usado na preparação de doces, cremes, balas, sorvetes e bolos. Na indústria, é utilizada para produção de xaropes, vinagres, vinhos, licores, aguardente, sendo uma fonte de matéria-prima para extração de álcoois, farinhas e ração animal (DAI; HUANG, 2017; FONSECA et al., 2011).

O abacaxi contém nutrientes que são excelentes para a saúde. Há ferro, cálcio, potássio, manganês e magnésio (FARID HOSSAIN, 2015; USDA, 2015), e dentre seus diversos nutrientes podemos destacar os açúcares, sais minerais e vitaminas (A, B1, B2 e C). Crestani et al., (2010) relata que a cada 100g da polpa apresenta 50 quilocalorias, 89% de água, 0,3% de proteínas, 0,5% de lipídios, 5,8% de glicídios, 3,2% de celulose e 0,3% de sais. Além disso, a fruta possui uma substância chamada bromelina, a qual é usada na composição de medicamentos por apresentar propriedades medicinais que auxiliam na digestão, combatem a acidez do estômago e infecções na garganta (CHERIAN et al., 2011), e também

propriedades anti-inflamatórias, sendo usada no tratamento de contusões, formação óssea, prevenindo esclerose e artrite (UPADHYAY; LAMA; TAWATA, 2013; WALI, 2019).

## 2.2 Espécie estudada do abacaxi (*Ananás comosus*) – variedade cultivada c.v vitória

O abacaxi Vitória foi desenvolvido em laboratório, na década de 80, por José Ventura, pesquisador do Instituto Capixaba de Pesquisa Assistência Técnica e Extensão Rural - (INCAPER) do Estado do Espírito Santo, onde pesquisadores buscavam desenvolver uma espécie de abacaxi sem espinhos nas folhas e que fosse resistente a doenças. E então, descobriram a variedade “Vitória”, assim chamada por eles.

Essa variedade possui diversas vantagens comparadas às convencionais, resultando em uma maior produtividade, pois: i. não apresenta espinhos nas folhas, o que facilita seu cultivo; ii. possui uma polpa mais branca com um elevado teor de açúcar e excelente sabor nas análises sensoriais; iii. dispensa o uso de fungicidas para controlar as pragas, principalmente a furasiose, a qual é a principal fonte de prejuízos ao cultivo do abacaxi; iv. reduz os custos de produção por hectare e os riscos de impactos ambientais; v. possui maior resistência ao transporte e pós-colheita (VENTURA; COSTA; CAETANO, 2009). Tais vantagens fazem do norte do Espírito Santo, o maior produtor do abacaxi Vitória (Figura 1), além de despertar o interesse de produtores de outros estados brasileiros e países da África (VENTURA; COSTA; CAETANO, 2009).

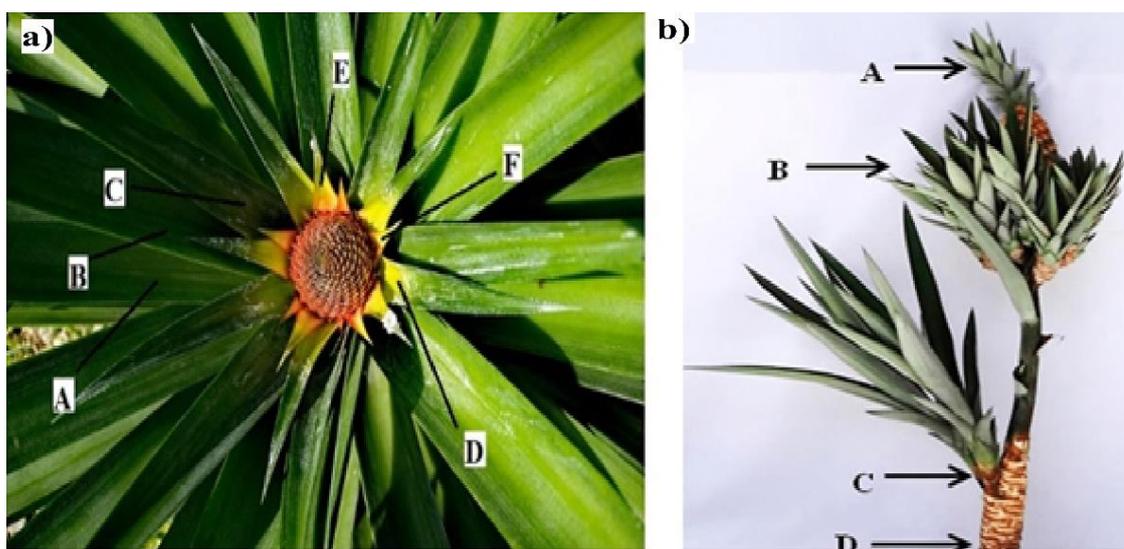


**Figura 1** - Plantação de abacaxi da espécie Vitória.  
Fonte: (VENTURA; COSTA; CAETANO, 2009)

### 2.3 Estrutura da folha do abacaxizeiro e alguns estudos

A estrutura da planta do abacaxizeiro apresenta-se em forma de um caule curto e grosso chamado talo, já as folhas possuem uma estrutura firme. As plantas quando chegam na fase adulta chegam a medir entre 0,80 a 1,2 m de altura e 1 a 1,5 m de diâmetro (CABRAL; DEMATOS; COPPENS D'EECKENBRUGGE, 1997) e possuem aproximadamente 80 folhas por planta (TODKAR; PATIL, 2019).

A estrutura do abacaxizeiro é mostrada na Figura 2a, em que evidencia as folhas mais velhas em relação às mais jovens e (b) apresenta as possíveis mudas e propagação do abacaxizeiro.



**Figura 2** - Distribuição das folhas do abacaxizeiro, A - mais velha a F - mais nova, e b) apresenta as possíveis mudas do abacaxizeiro: a) coroa (ápice); b) filhote (pedúnculo); c) filhote-rebentão e d) caule

Fonte: (REINHARDT et al., 2018)

As FFAs são compostas principalmente por celulose (75% a 85%), hemicelulose (12,31%) e lignina (3,46%) (BANERJEE et al., 2018). Apresentam propriedades mecânicas superiores em comparação a outras fibras naturais (sisal, juta e cânhamo), e possuem alta resistência e rigidez (RAVINDRAN; SREEKALA; THOMAS, 2019).

Apesar de ter poucos estudos na literatura sobre extração de celulose, CNC e CNF a partir das folhas do abacaxi, o que foi pesquisado evidencia seu uso em diversos segmentos, tais como aplicação de ponta na indústria têxtil (RAVINDRAN; SREEKALA; THOMAS, 2019; TODKAR; PATIL, 2019), produção de papéis (KUMAR; PATHAK; BHARDWAJ, 2020), compósitos (ABDUL KHALIL; BHAT; IREANA YUSRA, 2012), como reforços em

matrizes cimentícias e poliméricas (ANJOS; GHAVAMI; BARBOSA, 2003), além de seu potencial em utensílios e artesanato (FEITOSA et al., 2019).

Hazarika et al., (2017) concluíram que as FFAs podem ser usadas para fabricação de fios de alta qualidade para vestuários, o que pode reduzir o desperdício de riquezas naturais renováveis ao mesmo tempo em que fornece uma renda adicional aos agricultores.

Há também o estudo de absorção acústica das FFAs que apresentou um coeficiente de absorção sonora comparável aos das lãs de rocha mineral e às espumas sintéticas de poliuretano. Os resultados dessa pesquisa sugerem que a FFA pode ser o próximo absorvente de som natural e sustentável, sendo possível substituir os tradicionais absorvedores de som (PUTRA et al., 2018). Outra pesquisa que vale ressaltar é a de Claro (2018) que avaliou filmes de CNC e de CNF de celulose de eucalipto e abacaxi (curauá) por *Continuous casting* e mostrou que os filmes de CNC do curauá apresentaram boa resistência mecânica comparadas aos filmes feitos a partir dos nanocristais do eucalipto.

A indústria de abacaxi produz globalmente mais de 40.000 mil toneladas de resíduos na forma de folhas por ano. Elas, normalmente, são abandonadas para apodrecer ou são queimadas em meio à plantação para dar lugar a uma nova safra. E as indústrias, que utilizam as FFA como matéria-prima para tecidos, relatam que para produzir 1 m<sup>2</sup> de tecido são necessárias 480 folhas de abacaxi (resíduos), geradas, em média, por 16 plantas (HIJOSA, 2016).

## **2.4 Resíduos lignocelulósicos**

Materiais lignocelulósicos é o termo utilizado para conceituar um material que se constitui de compostos de lignina, hemicelulose e celulose e estão associados a plantas de madeiras macias e madeiras duras (AHMAD; ZAKARIA, 2019).

Esses materiais são classificados como resíduos de colheitas, tais como bagaço de cana, palha de milho, palha do arroz, palha do trigo, casca de soja, farelo de cevada, sabugo do milho, bagaço da cana-de-açúcar e diversos resíduos gerados tanto das plantações quanto das indústrias que processam esses produtos. A exemplo, nas indústrias de papel e celulose, além de gerar os resíduos das aparas das madeiras, existem os do próprio papel, que são gerados nos processos, e os mais agressivos, que são os resíduos de ácidos e solventes que causam impacto no meio ambiente (SINGH NEE NIGAM; PANDEY, 2009).

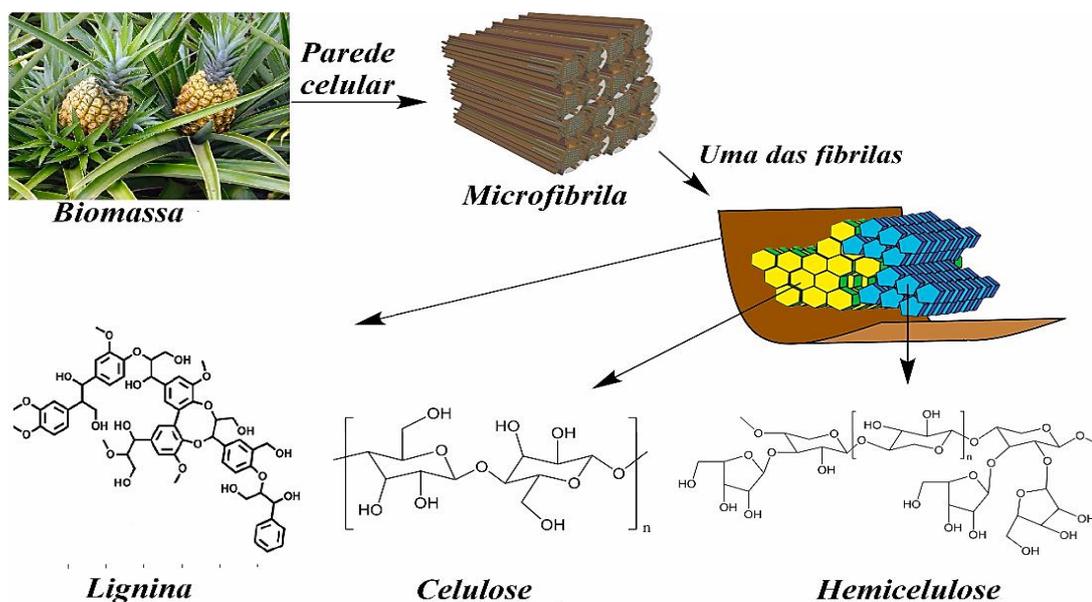
Quando se pesquisa a oferta de resíduos lignocelulósicos no mundo, as indústrias de grãos demonstram índices elevados de resíduos. Como exemplos disso, temos o cereal com uma produção de mais de 2 milhões de toneladas, as sementes com produções de 3 milhões e

5 milhões de outros tipos de culturas produzidas, tais como palha do milho, caules de trigo, cascas de soja, dentre outros (RESENDE et al., 2017).

## 2.5 Fibras e estrutura das fibras

As fibras são um conjunto de filamentos formados por fibrilas que são unidas por componentes químicos, orgânicos e não cristalinos e são classificadas como naturais sendo, geralmente, subdivididas em vegetais, animais e minerais (ABDUL KHALIL; BHAT; IREANA YUSRA, 2012).

As fibras lignocelulósicas possuem estruturas biológicas compostas principalmente de celulose, hemicelulose e lignina, (Figura 3).



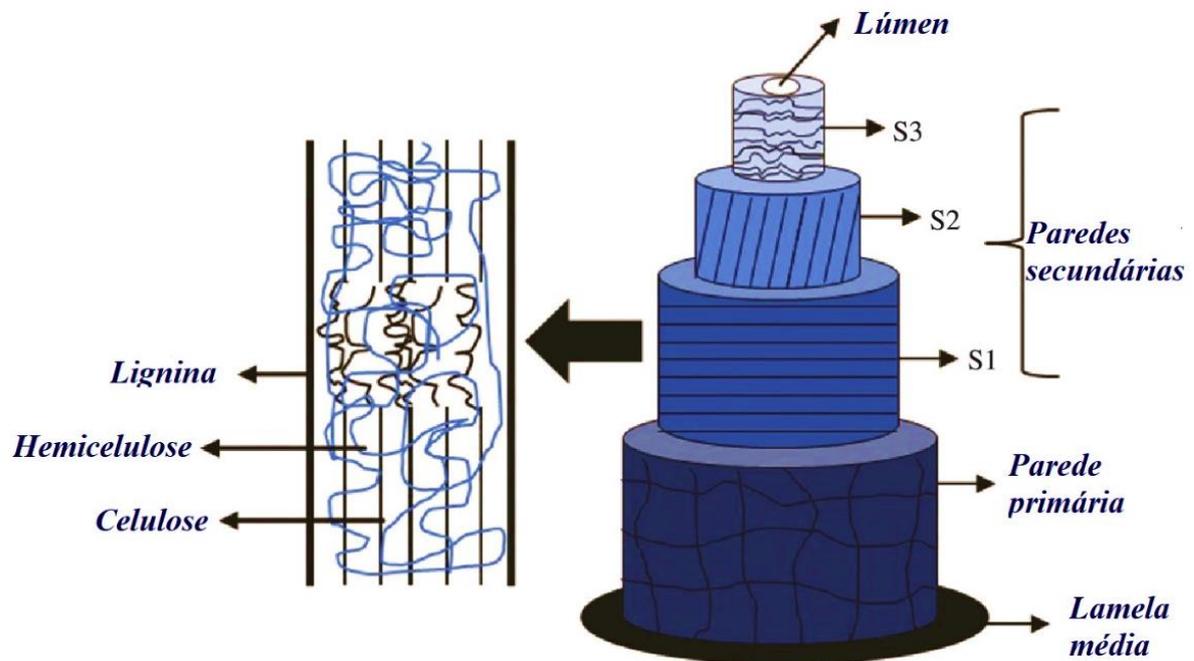
**Figura 3** - Distribuição e estrutura da celulose, hemicelulose e lignina na biomassa.  
Fonte: (CHIO; SAIN; QIN, 2019)

Essas fibras geralmente possuem cinco classificações (BENAIMECHE et al., 2019; FEITOSA et al., 2019).

- I. Fibras das folhas: sisal, abacaxi, abacá e curauá.
- II. Fibras do caule: retiradas da parte interna das cascas. Exemplos: linho, juta, cânhamo e kenaf.
- III. Fibras de sementes: algodão e coco.
- IV. Fibras da madeira: eucaliptos, abetuos, pinus, etc.
- V. Fibras de gramíneas: trigo, cevada, bambu, junco e bagaço de cana.

No que se trata da estrutura e da composição da planta, há variações de acordo com a espécie, diferentes órgãos da planta (raiz, tronco, folha) e diferentes estágios de

desenvolvimento. A estrutura das fibras, por sua vez, é distribuída por um canal localizado no centro chamado lúmen, sendo ele, o responsável pelo transporte de água e de nutrientes na planta. Além do mais, possuem paredes secundárias que são subdivididas em S3, S2 e S1, parede primária e lamela média (Figura 4) (PEREIRA et al., 2015).



**Figura 4** - Representação esquemática da estrutura da fibra vegetal: parede primária, lamela média, lúmen, S1 – parede secundária externa, S2 – meio parede secundária e S3 – parede secundária interna.

Fonte: (PEREIRA et al., 2015).

As funções das células lignocelulósicas presentes na estrutura celular são: i. a de determinar o tamanho e a forma que a célula apresenta; ii. a de mostrar resistência mecânica e de servir como proteção das plantas; iii. a de ser responsável pela adesão entre as células; iv. a de controlar a umidade; v. a de funcionar como reserva energética (THAKUR; THAKUR, 2014).

## 2.6 Lignina

A lignina é um dos três principais componentes que constituem as paredes celulares das plantas e se trata do segundo polímero vegetal mais abundante em nosso planeta (MENG; PANG; DONG, 2017). É constituída por unidades aleatórias de fenilpropanóide reticulada, originando-se de três monômeros precursores do álcool, a saber, guaiacil (G) coniferílico, sinapil (S) sinapílico e p-hidroxifenil (H) cumarílico, com todas as unidades ligadas por ligações aril éter e C-C, resultando em uma rede polimérica irregular e reticulada, (WANG et al., 2019).

Esse polímero corresponde a 30% do carbono orgânico na biosfera, é totalmente amorfo, agrega resistência e rigidez na parede das plantas, age como um ligante entre as células, é resistente ao impacto, a dobra, a flexão e também causa diminuição na permeação de líquidos por meio das paredes das fibras (material hidrofóbico) (BENAIMECHE et al., 2019; NIRMALE; KALE; VARMA, 2017), podendo ser isolada de várias fontes lignocelulósicas (madeiras, plantas cultivadas, fibras e sementes) (COLLINS et al., 2019).

A produção anual de lignina nas indústrias de papel e celulose está na faixa entre 5 a  $36 \times 10^8$  toneladas por ano (SINGH et al., 2019), número que chama atenção de pesquisadores que buscam alternativas para possíveis aplicações.

A literatura reporta que a lignina possui uma gama de aplicações, o que inclui se tratar da única fonte biológica da terra usada para gerar bioquímicos aromáticos (ABDELAZIZ et al., 2016). Além do mais, quando se associa a lignina em pó durante a produção de um polímero biodegradável, pode acelerar a biodegradabilidade do polímero, em questão (CHIO; SAIN; QIN, 2019). Outros reportes consistem nas suas utilizações em baterias sustentáveis (NIRMALE; KALE; VARMA, 2017) e como proteção UV, devido à capacidade de melhorar as propriedades de barreira ultravioleta (LEE et al., 2019). Já no que se refere às suas nanopartículas não tóxicas, há a possibilidade de serem utilizadas como veículo para administração de medicamentos (BEISL; FRIEDL; MILTNER, 2017).

## **2.7 Hemicelulose**

A hemicelulose é um polímero natural mais abundante nas madeiras, ficando atrás somente da celulose e da lignina, e compõe cerca de 15 a 35% da biomassa lignocelulósica (AHMAD; ZAKARIA, 2019; RASTOGI; BANERJEE, 2019). Estrutura-se em cadeias curtas e altamente ramificadas, constituídas por unidades de monossacarídeos e divididas em pentosanas (xilose e arabinose) e hexanas (galactose, manose e glicose) (NEGAHDAR; DELIDOVICH; PALKOVITS, 2016). Devido as suas propriedades, bem como suas características renováveis e biodegradáveis, a hemicelulose possui pouca resistência mecânica, estrutura amorfa e baixa massa molar, podendo ser facilmente degradada durante o processo de hidrólise e ao tratamento térmico (LUO et al., 2019; XIANG et al., 2019).

Os materiais à base de hemicelulose ainda têm o potencial de substituir os materiais poliméricos à base de petróleo (JIN et al., 2019), visto que as hemiceluloses podem ser usadas na forma polimérica para novas aplicações industriais, como biopolímeros, hidrogéis,

poliésteres à base de açúcar e compostos derivados de xilama, e para fabricação de biocombustíveis como o etanol (BOKHARY et al., 2019; YANG; ZHOU; FANG, 2011).

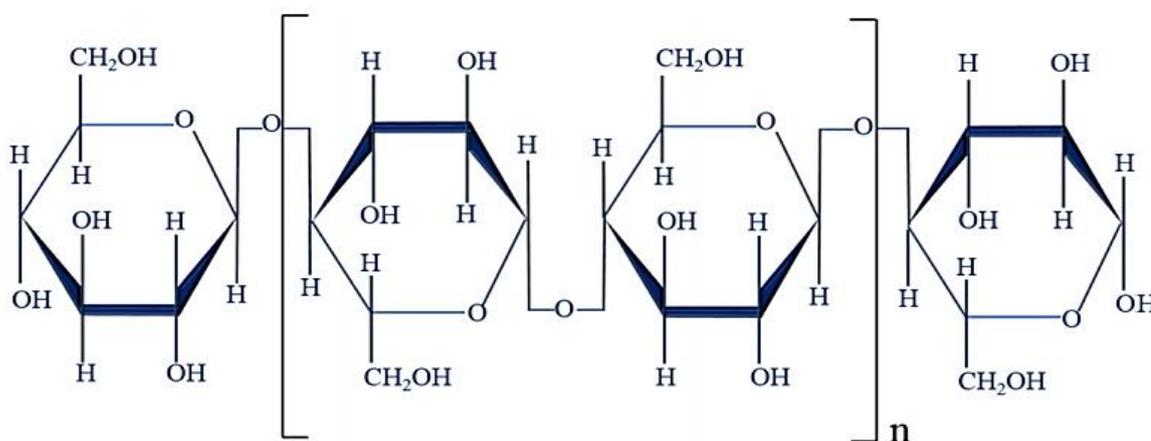
## 2.8 Celulose

A celulose é o polímero mais abundante e renovável presente na Terra (MAHMUD et al., 2019). A principal evidência de celulose está nas madeiras, mas também é possível extrair um elevado teor a partir de resíduos lignocelulósicos como da produção agrícola, plantas aquáticas, gramíneas e outras (ABDUL KHALIL; BHAT; IREANA YUSRA, 2012).

A celulose é o principal componente de várias fibras lignocelulósicas e é o elemento mais importante na estrutura das plantas, garantindo a integridade da estrutura da parede celular (KOUADRI; SATHA, 2018; MONDAL, 2017).

Esse polímero  $((C_6H_{10}O_5)_n)$  (Figura 5) é definido como uma macromolécula, não ramificada que possui várias unidades de ligações  $\beta$ -1,4-glicosídicas (ABDUL KHALIL; BHAT; IREANA YUSRA, 2012), cujas cadeias poliméricas com peso molecular variável são estáveis e unidas entre si por ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, o que o permite ser insolúvel em água. Seu grau de polimerização e seu peso molecular dependem da fonte celulósica, dos métodos e dos tratamentos usados na obtenção desse polímero (SUHAS et al., 2016).

O conhecimento da estrutura molecular da celulose é de primordial importância, pois explica as propriedades características da celulose, como hidrofiliabilidade, biodegradabilidade e alta funcionalidade (CZADERNA et al., 2018).



**Figura 5** - Moléculas de celulose.  
Fonte: (BENAIMECHE et al., 2019)

Sua estrutura cristalina apresenta-se em ordenamento e, conseqüentemente, em cristalinidade. Dependendo do tipo de tratamento que a celulose sofre, ela pode exibir 4

diferentes formas polimórficas que são classificados como celulose I, II, III e IV (ILYAS et al., 2019; MAHMUD et al., 2019).

A I trata-se da celulose cristalina mais abundante, pois deriva-se da natureza, sendo formada por 2 segmentos amorfos que são I $\alpha$  e I $\beta$ , que se constituem de cadeias paralelas que se mantêm por forças de *van der Waals* fracas e apresentam ligações de hidrogênio. A celulose I $\alpha$  apresenta uma célula unitária triclinica, enquanto a celulose I $\beta$  apresenta uma célula unitária monoclinica. Ambas as cadeias de celulose de I $\alpha$  I $\beta$  possuem configurações paralelas (GONG et al., 2017; SUHAS et al., 2016).

A II se expressa quando a celulose I sofre tratamento alcalino, mudando suas formações e a polaridade das cadeias. A celulose II possui cadeias monoclinicas arranjadas de forma antiparalelas (CORRÊA et al., 2010). Entre as celuloses I e II, a II é mais estável termodinamicamente.

A III é adquirida por meio do tratamento que as celuloses I e II sofrem com amônia líquida. Já a celulose IV é obtida por meio de tratamento térmico (MAHMUD et al., 2019; SUHAS et al., 2016).

Dito isso, vale ressaltar que celulose vem sendo estudada há mais de 150 anos. E desde então, pesquisadores vem buscando alternativas para diversas aplicações, pois, sua principal aplicação e utilização está nas indústrias para fabricação de papel e celulose (CHAVAN et al., 2019). Com o leque de possibilidades se abrindo, é possível perceber aplicações na medicina, nas indústrias farmacêuticas e de cosméticos, sendo também usada para produção de combustíveis, aplicada como carga em muitos produtos termoplásticos, adesivos, na construção civil e utilizada como reforço (TAMILSELVI et al., 2019).

## **2.9 Nanocelulose**

A nanocelulose é um material fascinante que atrai o interesse de muitos e pode ser extraída da estrutura fibrosa da celulose para a forma de cristal, CNC, tipo bastonetes ou fibras flexíveis tipo espaguete, CNF, dependendo do processo de tratamento (CHIN et al., 2018).

A tabela 1 descreve os CNCs e as CNFs, os quais são as principais subcategorias da nanocelulose. Também são apresentadas as suas principais fontes e sinônimos usados na literatura, bem como as dimensões que cada uma apresenta (BHAT et al., 2019).

**Tabela 1:** Tipos e fontes de CNCs e CNFs.

<b>Tipo de nanocelulose</b>	<b>Sinônimos</b>	<b>Fontes</b>	<b>Tamanho médio</b>
Nanocristais de celulose (CNCs)	Celulose nanocristalina, <i>whiskers</i> , microcristais.	Madeira, algodão, cânhamo, linho, palha de trigo, palha de arroz, casca da amora, rami, algas, bactérias	Diâmetro: 5-70 nm; Comprimento: 100-250 nm (planta); 100 nm - vários micrômetros (de celulose tunicados, algas, bactérias)
Nanofibrilas de celulose (CNFs)	Nanofibrilas, microfibrilas, celulose nanofibrilada, celulose microfibrilada	Madeira, beterraba, tubérculo de batata, cânhamo, linho etc.	Diâmetro: 5 a 60 nm; comprimento: vários micrômetros

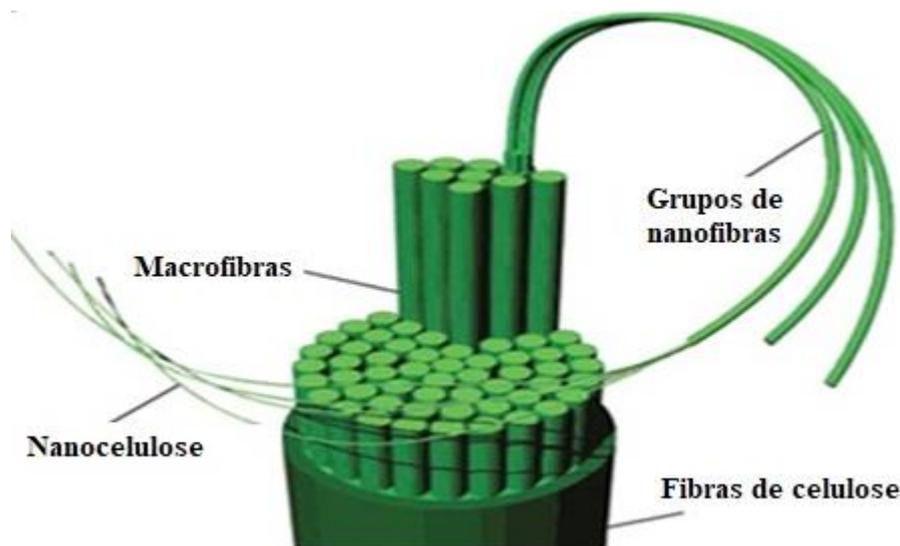
Fonte: adaptado de Bhat (BHAT et al., 2019)

Os CNCs e as CNFs são materiais que estão ganhando destaque, pois possuem uma gama de aplicações relevantes nos campos da engenharia biomédica e da ciência dos materiais por serem de fonte renovável, possuírem excelentes propriedades mecânicas, químicas e interessantes propriedades ópticas como, por exemplo, a transparência (PHANTHONG et al., 2018).

Por apresentar essas características, as nanopartículas de celulose vêm sendo usadas como agentes de reforço em compósitos, na fabricação de embalagens (KARGARZADEH, H. et al., 2018; KARGARZADEH, Hanieh; MARIANO et al., 2017), fabricação de papéis, no setor automotivo, na área aeroespacial, no setor eletrônico (JOSE et al., 2019), em fármacos (LIN; DUFRESNE, 2014), refinarias (GARCÍA et al., 2016) e aerogéis (GOPAKUMAR et al., 2019; ZHOU; HSIEH, 2018; ZHU et al., 2019).

Na área médica, há a atuação em implantes cardiovasculares, enxertos vasculares, catetes uretrais, próteses mamárias, penianas, adesão a barreiras, podendo também ser usada em queimaduras, agindo como uma pele artificial (ABITBOL et al., 2016; FISCHER et al., 2017; JORFI; FOSTER, 2015; LIN; DUFRESNE, 2014; XU; CARLSSON; MIHRANYAN, 2016). Vale lembrar que a nanocelulose por si só não apresenta propriedades para regeneração e cicatrização de tecidos, mas quando usadas em combinação com outros biomateriais, como o colágeno, acelera as atividades das células na regeneração dos tecidos com ferimentos (ABITBOL et al., 2016).

É importante ressaltar que as nanoceluloses são encontradas dentro de empacotamento de microfibrilas de celulose, as quais são mantidas unidas por meio da lignina, hemicelulose e pectina. Para fins de contextualização, a Figura 6 apresenta a hierarquia de cada fibrila e seus respectivos nomes (SABA; JAWAID; ASIM, 2019).



**Figura 6** – Empacotamento das fibras de celulose  
 Fonte: adaptado de Saba (SABA; JAWAID; ASIM, 2019)

### 2.9.1 Nanocristais de celulose - CNCs

Os CNCs são celulosos em nanoescala extraídas de fibras lignocelulósicas e organizadas em uma estrutura de partículas cristalinas fortemente ordenadas (MU et al., 2019). São partículas curtas que permanecem após o tratamento de hidrólise ácida da polpa de madeira e plantas. O processo de hidrólise retira toda a parte amorfa deixando apenas a parte mais cristalina do material (CHEN et al., 2011). Tipicamente, os CNCs são cristais com diâmetro na faixa de 3 – 5 nm e comprimentos na faixa de 100 a 500 nm (GOPI et al., 2019; PHANTHONG et al., 2018). É importante notar que essas dimensões e a cristalinidade dependem também da fonte de celulose utilizada (MELIKOĞLU; BILEK; CESUR, 2019). O primeiro relato de isolamento de CNCs ocorreu em 1949, onde foi utilizada a técnica de hidrólise ácida (RÅNBY; BANDERET; SILLÉN, 1949).

Como resultado de suas propriedades distintas, os CNCs têm o potencial de se tornar uma importante classe de nanomateriais renováveis, que podem encontrar muitas aplicações úteis. Quando se pesquisa os CNCs, sem dúvida percebe-se que a exploração deles se tornará uma ponte para a produção de novos produtos a partir de recursos e resíduos naturais (REBOUILLAT; PLA, 2013; SHARMA et al., 2019).

A primeira aplicação de CNC relatada na literatura foi como cargas reforçadoras em nanocompósitos à base de poli(estireno-co-butil acrilato) (poli (S-co-BuA)). Desde então, numerosos materiais nanocompósitos foram desenvolvidos através da incorporação de CNCs em uma ampla gama de matrizes poliméricas (FAVIER; CHANZY; CAVAILLÉ, 1995).

## **2.9.2 Nanofibrilas de celulose - CNFs**

As CNFs possuem unidades fibrilares contendo regiões amorfas e cristalinas e, geralmente, são mais longas ao se comparar com os CNCs. As CNFs são partículas alongadas, semelhantes a agulhas ou em forma de hastes, apresentam-se em redes emaranhadas com diâmetros entre 20 e 300 nm e até alguns micrômetros de comprimento. São comumente obtidas na forma de gel aquoso altamente viscoso e quando seco pode formar filmes transparentes. Elas possuem propriedades atraentes, tais como alta resistência, flexibilidade, material viscoelástico e alta relação de aspecto (relação comprimento/diâmetro) (TURNER; KUMAR, 2018).

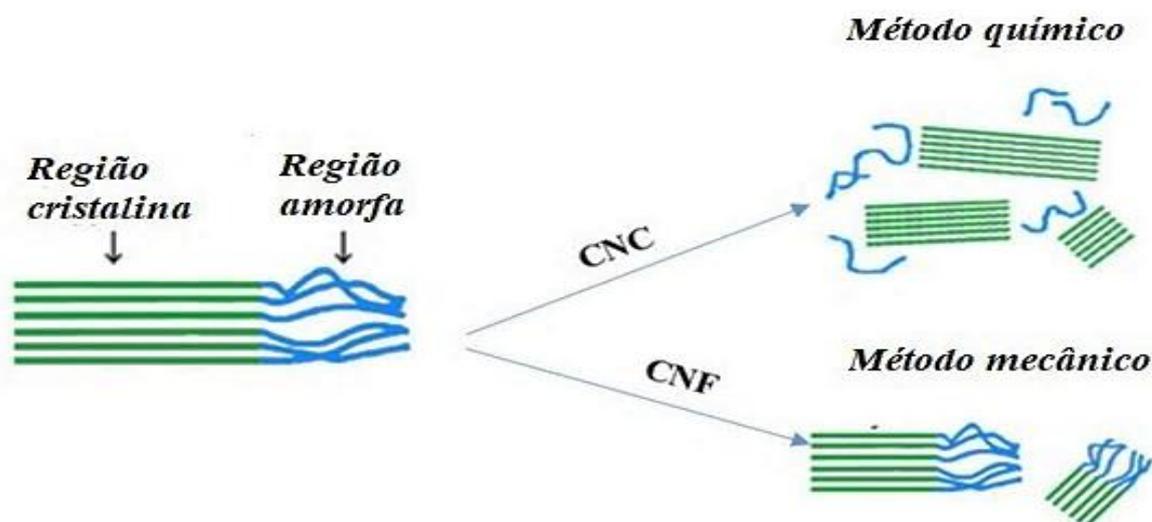
Nesse trabalho, utilizou-se um homogeneizador de laboratório, onde polpa de madeira foi submetida a altas pressões e forças de cisalhamento e foi observado um aumento considerável na viscosidade após cada passagem pelo moinho, proveniente da desfibrilação da celulose (ABDUL KHALIL; BHAT; IREANA YUSRA, 2012; TURBAK; SNYDER; SANDBERG, 1983).

Entre as nanoceluloses demonstradas, a CNF ainda aparece como uma boa opção ecológica, pois sua preparação requer menor dosagem de produtos químicos comparando com os CNCs, além de ser realizado mais rapidamente (ALVES; FERRAZ; GAMELAS, 2019).

## **2.10 Métodos de extração de nanocelulose**

A nanocelulose pode apresentar-se em três categorias: CNC, CNF e celulose bacteriana. Embora os tipos apresentem uma semelhança em sua composição química, são diferentes em cristalinidade, tamanho e algumas propriedades que surgem pela diferença de fontes e métodos de extração (Figura 7) (PHANTHONG et al., 2018; SIRÓ; PLACKETT, 2010).

Na literatura, são encontrados alguns métodos para o isolamento das nanopartículas de celulose, onde incluem tratamentos por hidrólise ácida, hidrólise enzimática e processo mecânico (ABDUL KHALIL; BHAT; IREANA YUSRA, 2012).



**Figura 7** - Métodos de extração de CNC e CNF.  
 Fonte: adaptado de Chio (CHIO; SAIN; QIN, 2019)

Um dos principais métodos para extração da nanocelulose a partir de materiais lignocelulósicos é a hidrólise ácida. Devido a celulose apresentar regiões ordenadas e desordenadas, as regiões desordenadas podem ser hidrolisadas por ácidos. Geralmente, o ácido sulfúrico é o ácido empregado. Outros ácidos, tais como nítrico, ácidos fosfóricos e suas misturas também são usados. O tempo de reação, temperatura e concentração do ácido são os principais fatores para o isolamento da nanocelulose (ALAIN, 2013; HU et al., 2018). Mas apresenta desvantagens, pois gera uma água ácida após o processo de lavagem para neutralizar o pH da nanocelulose, causando a corrosão de equipamentos e a própria deterioração da celulose (RAVINDRAN; SREEKALA; THOMAS, 2019).

Uma preocupação com os custos de manutenção dos equipamentos operados em meios ácidos e o alto custo de produtos químicos levaram à criação de fábricas-pilotos montadas em diversas partes do globo, como no Canadá, nos EUA, na China, no Japão, no Irã e na Índia, além de alguns outros países na Europa e na Ásia, tendo a primeira planta montada na Suécia (PHANTHONG et al., 2018).

Por sua vez, a hidrólise enzimática é um método biológico, onde as enzimas são usadas para digerir ou modificar as fibras de celulose. Trata-se do método mais ecologicamente correto, contudo, as desvantagens são baixa eficiência, o alto custo e tempo de processo, que, na maioria das vezes, impossibilita sua utilização para este fim (BAJPAI, 2017).

Já o processo mecânico trata-se do isolamento de fibrilas da celulose, aplicando alta força de cisalhamento nas fibras, onde essas forças são capazes de desfibrilar a estrutura das fibras da celulose (TURBAK; SNYDER; SANDBERG, 1983).

A moagem em moinho de bolas é outro método mecânico capaz de desfibrilar as fibras de celulose devido à força centrífuga da rotação (SHARMA et al., 2019). Essas forças de cisalhamento são criadas entre o atrito das bolas e a superfície do jarro, resultando na quebra das fibrilas de celulose em menor tamanho (HU et al., 2018). Mas como em todos os métodos, esse também possui desvantagens, visto o excesso de energia elétrica necessária para a obtenção das CNFs (BERTO; ARANTES, 2019). Sendo assim, a literatura recomenda o uso de processos combinados, onde, normalmente se usa o processo químico seguido do mecânico para diminuir essas desvantagens (KARGARZADEH, Hanieh; IOELOVICH et al., 2017; SHARMA et al., 2019).

Dito isso, vemos que os métodos de isolamento de nanocelulose convencionais ainda apresentam barreiras a vencer, por tal motivo, pesquisadores buscam alternativas melhores para realizar a extração de nanocelulose (TONOLI et al., 2012). Por exemplo, Oliveira et al., (2016) realizaram extração de pectina da banana usando ácido cítrico e notaram que o ácido cítrico presente no suco de limão pode agir como um agente hidrolisante (OLIVEIRA et al., 2016), visto que é um ácido orgânico muito usado para extração de pectina, parte não celulósica, mas que envolve a celulose. O uso do suco de limão é econômico e não agride o meio ambiente, como os ácidos convencionais (RAVINDRAN; SREEKALA; THOMAS, 2019).

Tonoli et al., (2012), igualmente na busca de melhorias, compararam a nanocelulose produzida pelo método químico e mecânico e notaram que os CNCs gerados por hidrólise ácida (método químico) apresentam cristais menores e bem definidos, mas são muito sensíveis a baixas temperaturas. Já quando usaram o método mecânico, tiveram como principal desafio a degradação da estrutura cristalina da celulose.

Devido às inúmeras desvantagens e desafios que cada método apresenta, pesquisadores buscam métodos de extração de nanocelulose mais “verdes” e que não agridam o meio ambiente (PHANTHONG et al., 2018).

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais utilizados

As folhas (cadastradas no Sistema Nacional de Gestão do Patrimônio Genético – SisGen - A4EBAD8) utilizadas na pesquisa foram obtidas no Sítio Nova Esperança, localizado no Rio Aripuanã, no estado do Amazonas (Figura 8). Os reagentes utilizados foram: acetona P.A ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ) (Alphatec); ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) (Nuclear); clorito de sódio 80% ( $\text{NaClO}_2$ ) (Sigma-Aldrich); ácido acético glacial 99,85% ( $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$ ) (Nuclear) e hidróxido de sódio P.A ( $\text{NaOH}$ ) (Dinâmica).

Para essa pesquisa, usou-se da infraestrutura do Laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomateriais (LSCN) do Instituto Federal do Amazonas – Campus Manaus Distrito Industrial (IFAM/CMDI), do Laboratório de Materiais da Amazônia e Compósitos (LAMAC) da Faculdade de Tecnologia da Universidade Federal do Amazonas (UFAM/FT), do Laboratório de Microscopia da Universidade São Paulo – Escola de Engenharia de São Carlos e do Laboratório de Biocatálise, Bioprodutos – (BBioPRO) da Universidade de São Paulo – Campus Lorena (USP/EEL).

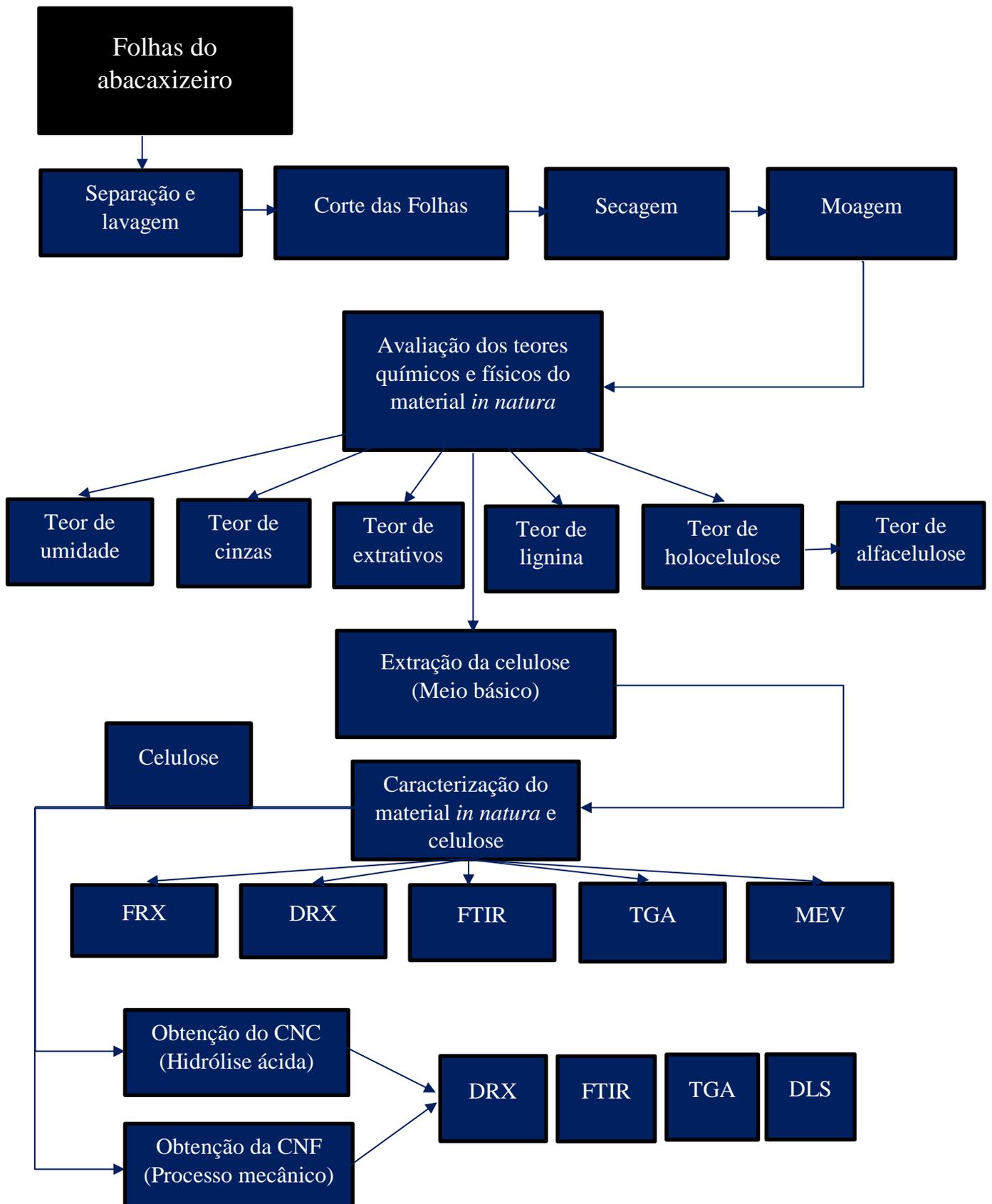


**Figura 8** - Folhas do Ananás " Vitória".

Fonte: (autora).

### 3.2 Etapas do processo

O fluxograma a seguir apresenta as etapas dos processos realizados nessa dissertação.



### 3.3 Preparo do material

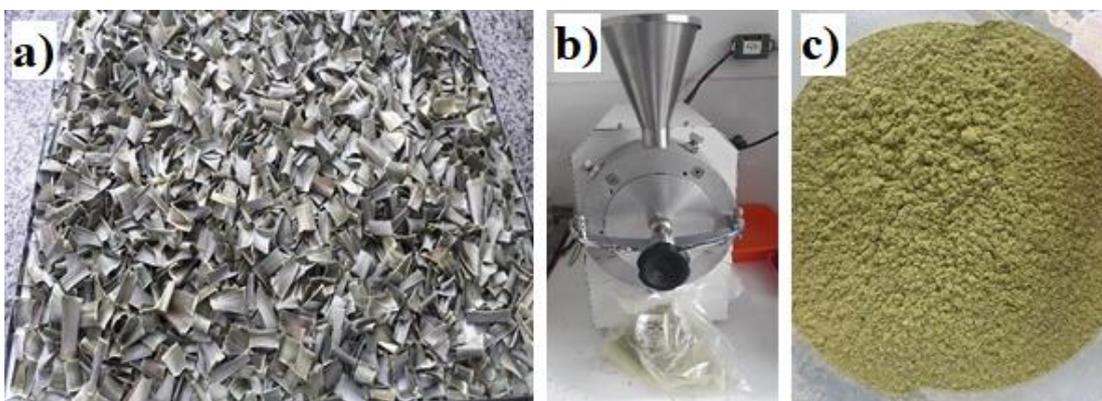
Após a separação manual das folhas, as mesmas foram medidas a fim de se verificar o comprimento que atingem, pois na maturação completa atingem cerca de 1,24 a 1,35 m. Em seguida, as folhas foram cortadas com auxílio de uma tesoura em tamanhos de 1,5 a 2,5 cm e lavadas em água corrente para remoção de terras e impurezas. Posteriormente, foram colocadas em uma estufa da marca CIENLAB, modelo CE 220/81 a 65 °C durante 72 horas, atingindo secagem adequada para moagem (Figura 9).



**Figura 9** - Folhas do abacaxi em diversos tamanhos: a) folhas inteiras; b) cortadas em tamanhos de 2 cm e c) folhas em estufa.

Fonte: (autora).

Após a secagem das folhas, seguiu-se com a moagem, processo em que se utilizou um moinho de facas da marca ACB Labor com peneira de 45 mesh (0,354 mm) (Figura 10).



**Figura 10** - Etapa da moagem: a) folhas secas; b) moinho de facas e c) folhas moídas.

Fontes: (autora).

### 3.4 Caracterização química e física das folhas do abacaxizeiro

#### 3.4.1 Teor de umidade

Para a determinação do teor de umidade do material, seguiu-se a metodologia da norma TAPPI, 2009, em que se pesou aproximadamente 2,0g do material moído, em cadinhos de porcelana limpos e secos, utilizando uma balança (Shimadzu AUW220D). Feito isso, o conjunto foi levado à estufa, permanecendo a 105 °C por 3 horas. Ao ser retirado, o material foi diretamente para um dessecador com sílica gel para resfriar a temperatura ambiente por 30 minutos. Ao atingir temperatura ambiente, o conjunto foi pesado novamente. Esse processo se repetiu até a obtenção de peso constante da amostra (Figura 11b). Análise feita em triplicata.

Para o cálculo do teor de umidade utilizou-se a equação 1:

$$(1) \frac{(MRAU - MRAS) \times 100\%}{MAU} = TU\%$$

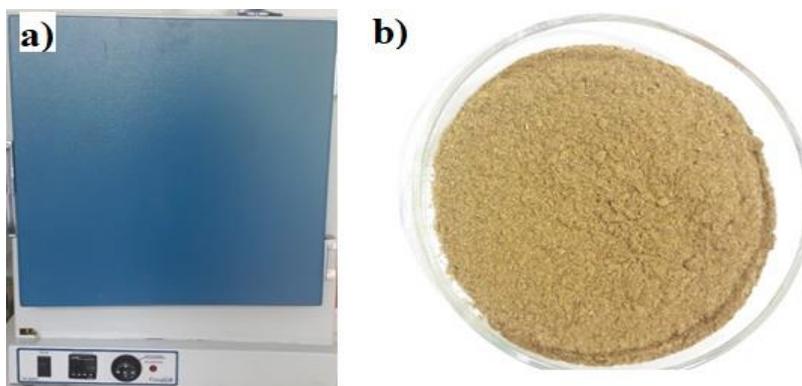
onde:

*MRAU* = massa do recipiente com a amostra úmida;

*MRAS* = massa do recipiente com a amostra seca;

*MAU* = massa da amostra úmida

*TU%* = teor de umidade



**Figura 11** - a) estufa utilizada para secagem e b) folhas moídas após análise do teor de umidade.

Fonte: (autora).

### 3.4.2 Teor de cinzas

Para obtenção do teor de cinzas das folhas do abacaxi, seguiu-se a norma TAPPI T 204 (TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY, 1997), onde cadinhos foram calcinados a uma temperatura de 600 °C durante 1 hora em forno mufla (GP científica). Em seguida, foram colocados em um dessecador com sílica gel para o resfriamento até a temperatura ambiente para determinar sua massa. Após isso, adicionou-se 2,0 g das folhas de abacaxi trituradas, retornando os cadinhos com as amostras ao forno mufla com uma programação de 2 horas a 600 °C e 1 hora a 900 °C, requisito para materiais com concentração de cálcio consideráveis, como observado pela análise de fluorescência. As amostras calcinadas foram então resfriadas em dessecador até temperatura ambiente para seguir com a pesagem (Figura 12). Análise feita em triplicata.

Para o cálculo do teor de cinzas utilizou-se a equação 2:

$$(2) \%TZ = \frac{P_{ez}}{P_i} \times 100$$

onde:

$P_{ez}$  = massa referente à cinza obtida;

$P_i$  = massa da amostra;

$TZ$  = teor de cinzas;



**Figura 12** - Procedimento de cinzas: a) mufla e b) cinzas após mufla.

Fonte: (autora).

### 3.4.3 Teor de extrativos

O teor de extrativos foi realizado conforme TAYLOR et al., 2007. As folhas moídas permaneceram por 24 horas na estufa a 65 °C para exclusão da umidade. Após isso, os cadinhos foram para o dessecador, permanecendo por 2 horas. Adicionou-se 4,0 g das folhas

moídas sem umidade em cartuchos feitos de papel filtro em um soxhlet. Foram adicionados, gradualmente, 150 mL de acetona em um balão de vidro de 500 mL, pesado previamente, onde permaneceu por 4 horas refluxando, sendo contados 24 refluxos dentro desse intervalo (Figura 13). Findando esse tempo, o solvente foi recuperado, a pressão reduzida e o conjunto balão-extrato foi colocado na estufa a uma temperatura de 105 °C por 2 horas e, em seguida, colocado em um dessecador até atingir temperatura ambiente. Assim, o conjunto foi pesado, obtendo a massa final para determinação dos teores de extrativos presentes na amostra. Esse processo foi repetido seis vezes a fim de se obter o menor desvio padrão, além de uma maior quantidade de celulose.



**Figura 13** - Aparelhagem de soxhlet com a amostra em ebulição.  
Fonte: (autora).

Para o cálculo do teor de extrativos, usamos a equação 3:

$$(3) \frac{(MRE - MRRS)}{MA} \times 100\% = TE\%$$

onde:

*MRE* = massa do recipiente com os extrativos;

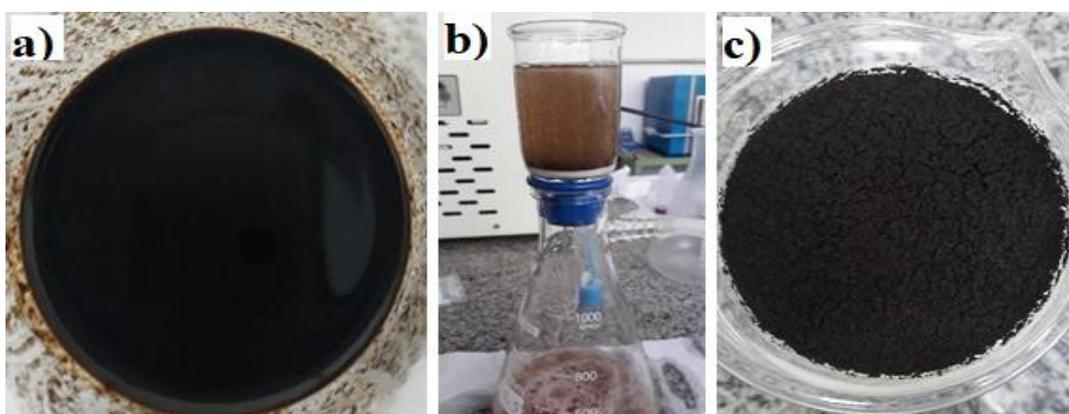
*MRRS* = massa do conjunto recipiente com o resíduo do solvente;

*MA* = massa da amostra;

*TE%* = teor de extrativos.

### 3.4.4 Teor de lignina

A determinação do teor de lignina foi feita segundo a norma TAPPI T 222 (TAPPI, 2006) e utilizou-se a hidrólise ácida. Em um almofariz, adicionou-se aproximadamente 1g das folhas moídas e sem extrativos, seguido de adição de 8,5 mL de ácido sulfúrico 72% (m/m) resfriado em geladeira (10 a 15 °C). A mistura foi então macerada por 15 minutos até ficar uma mistura homogênea, a qual foi deixada em digestão por 24 horas. Após esse tempo, adicionou-se a mistura em um balão de vidro de 500 mL, onde também foram adicionados 153 mL de água destilada, e acoplou-se com o condensador em manta aquecedora, permanecendo o solvente em ebulição por 4 horas. O material resultante foi então filtrado em um funil de vidro sinterizado do tipo 4 (abertura nos poros de 10 a 16 μ) previamente pesado e lavado com água destilada até pH próximo da água, medido com uma fita de pH. Em seguida, o conjunto funil-amostra foi seco em estufa a 105 °C até obter peso constante, determinando-se o teor de lignina (Figura 14). Processo feito em triplicata.



**Figura 14** - Preparo da lignina: a) lignina após agitação em ácido; b) filtragem e c) lignina após filtração.

Fonte: (autora).

Para obtenção do teor de lignina presente nas folhas de abacaxi moídas utilizou-se a equação 4:

$$(4) \left( \frac{MFL - MF}{MA} \times 100\% \right) - TC\% = TLI\%$$

onde:

*MFL* = massa do funil com lignina;

*MF* = massa do funil;

*MA* = massa da amostra;

*TC* = teor de cinzas;

*TLI*= teor de lignina insolúvel.

Esses dados vão se referir à massa da amostra seca e sem extrativos, por isso é necessário realizar mais um cálculo a fim de corrigir os valores que deverão constar na análise centesimal do material original de acordo com a equação 5:

$$(5) \frac{TLI\% \times [100 - (TE\% + TU\%)]}{100} = TLI\% \text{ corrigido}$$

onde:

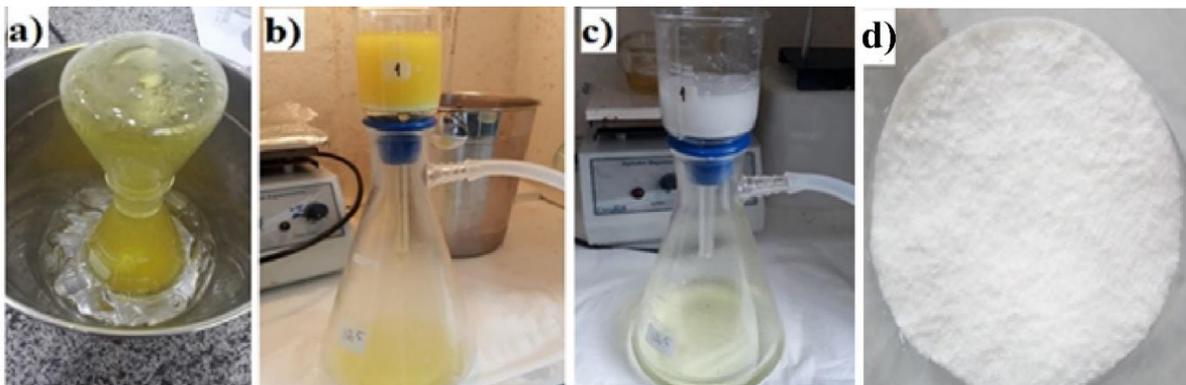
*TLI*= teor de lignina insolúvel.

*TE*= teor de extrativos;

*TU*= corresponde ao teor de umidade.

### 3.4.5 Teor de holocelulose

O teor de holocelulose foi determinado segundo a metodologia utilizada por WAHAB et al., 2013. Adicionou-se 3g da fibra sem umidade e sem extrativos em um Erlenmeyer de 500 mL limpo e seco, 120 mL de água destilada, 2,5 g de clorito de sódio e 1 mL de ácido acético glacial. O sistema foi então tampado com outro Erlenmeyer de 125 mL e a digestão da lignina com agitação constante e aquecimento em banho-maria a 70 °C por 5 horas, sendo que após a primeira e segunda hora, foram adicionados mais 2,5 g de clorito de sódio e 1 mL de ácido acético glacial em cada tempo. Em seguida, a amostra permaneceu em banho de gelo por 30 minutos. Para a filtração da holocelulose, usou-se um funil de vidro sinterizado limpo e seco do tipo 2 (40 a 100 μ) com a massa conhecida, onde o conjunto funil-amostra foi lavado com água destilada até obter um pH próximo da água, medido através de uma fita de pH de água. Depois, adicionou-se 20 mL de acetona e lavou-se com mais água. Em seguida, o funil foi levado para estufa a 105 °C por 24 horas para secagem. O sobrenadante foi recolhido para um descarte adequado. A Figura 15 mostra as etapas da extração.



**Figura 15** - Algumas etapas do processo de extração: a) banho de gelo, b) início da filtragem, c) após filtragem e d) após secagem.

Fonte: (autora).

Para realizar o cálculo do teor de holocelulose, usou-se a equação 6:

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

onde:

*MFH*= massa do funil somada a massa da holocelulose;

*MF*= massa do funil limpo e seco;

*MA*= massa da amostra;

*TH%*= teor de holocelulose.

Vale lembrar que esses dados vão se referir à massa da amostra seca e sem extrativo, ou seja, é necessário realizar mais um cálculo (Equação 7), a fim de corrigir os valores que deverão constar na análise centesimal do material original:

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

Onde:

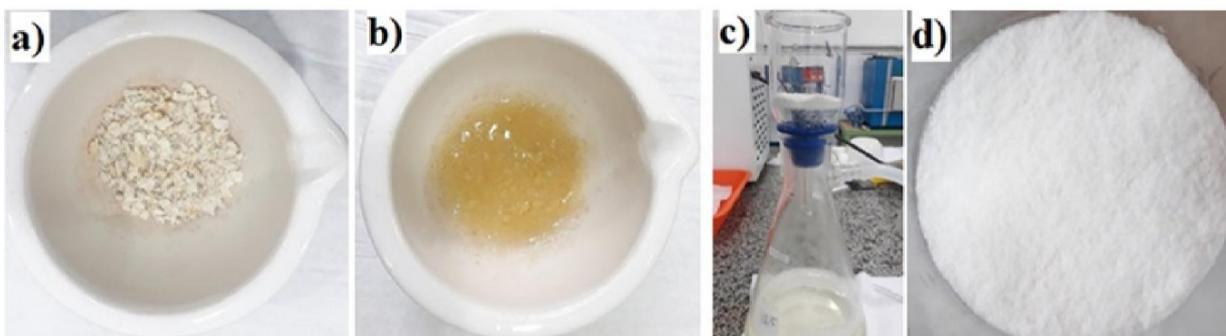
*TH%*= teor de holocelulose

*TE*= teor de extrativos;

*TU*= teor de umidade.

### 3.4.6 Teor de alfacelulose

Para a realização do teor de alfacelulose (Figura 16), seguiu-se a norma TAPPI T1999 (TAPPI, 1999). Em um almofariz limpo e seco por 2 duas horas em estufa a 105 °C, adicionou-se aproximadamente 1,0 g da holocelulose seca e 15 mL de solução de hidróxido de sódio 17,5% (m/v). Em seguida, aguardou-se por 2 minutos a fim da solução entrar em contato com a holocelulose e iniciou-se a maceração por 8 minutos. Após esse tempo, foram adicionados 40 mL de água destilada. Para a filtração, usou-se um funil de vidro sinterizado tipo 2 e água destilada, em que se utilizou de uma bomba de vácuo para acelerar o processo . Após a filtração, a amostra foi colocada na estufa a 105 °C durante 18 horas e pesada, para, então, calcular o teor de alfacelulose.



**Figura 16** - a) holocelulose triturada; b) holocelulose em meio ácido; c) filtragem da alfacelulose; d) alfacelulose após filtragem e e) estufa para secagem.

Fonte: (a autora).

Para calcular o teor de alfacelulose (TA%) presente na amostra foi usado a equação 8:

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

onde:

*MFA*= massa do funil somada a massa da alfacelulose;

*MF*= massa do funil;

*MAH*= massa amostra de holocelulose

*TA%*= teor de alfacelulose

### 3.4.7 Extração e teor da celulose

Para a extração da celulose seguiu-se a metodologia descrita por KUMODE et al., 2017. Em um Erlenmeyer de 500 mL limpo e seco, foram adicionados aproximadamente 5g das folhas moídas secas e sem extrativos, 1 mL de ácido acético glacial, 5 g de clorito de sódio e 150 mL de água destilada. O sistema permaneceu sob agitação constante a 70 °C. Após 1 hora, adicionou-se mais 1 mL de ácido acético glacial e 5 g de clorito de sódio, num ciclo que se repetiu após 1 hora. No total, o conjunto permaneceu por 5 horas. Findando esse tempo, o conjunto permaneceu em banho de gelo por 30 minutos e o conteúdo resultante foi colocado em tubos *falcon* de 50 mL e centrifugado a 5.950 rpm com ciclos de 5 minutos por 10 vezes para lavar e remover o excesso do ácido. Em seguida, o material centrifugado foi adicionado em um béquer com água e permaneceu por 24 horas. Por fim, o conteúdo foi transferido para placas de petri e colocado em estufa a 70 °C durante 12 horas. A Figura 17 apresenta as etapas da extração.

Para o cálculo da porcentagem de celulose, aplicou-se a equação 9.

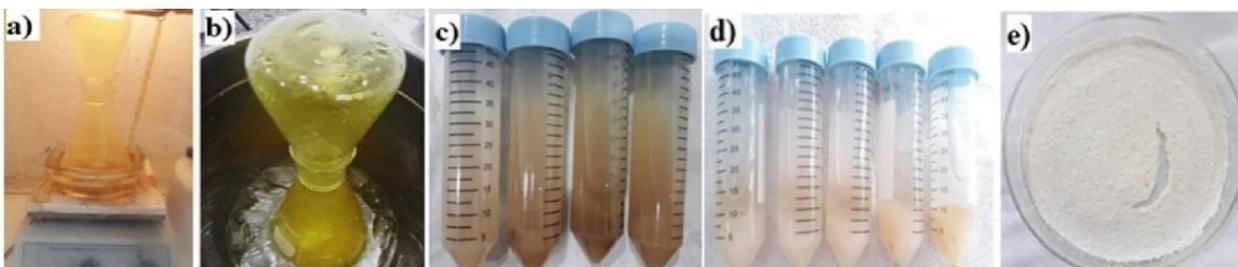
$$(9) \frac{M_c - M_f}{M_c} \times 100\% = M_c \%$$

onde:

$M_c$  = massa da celulose obtida;

$M_f$  = massa da fibra;

$M_c$  = massa da celulose.



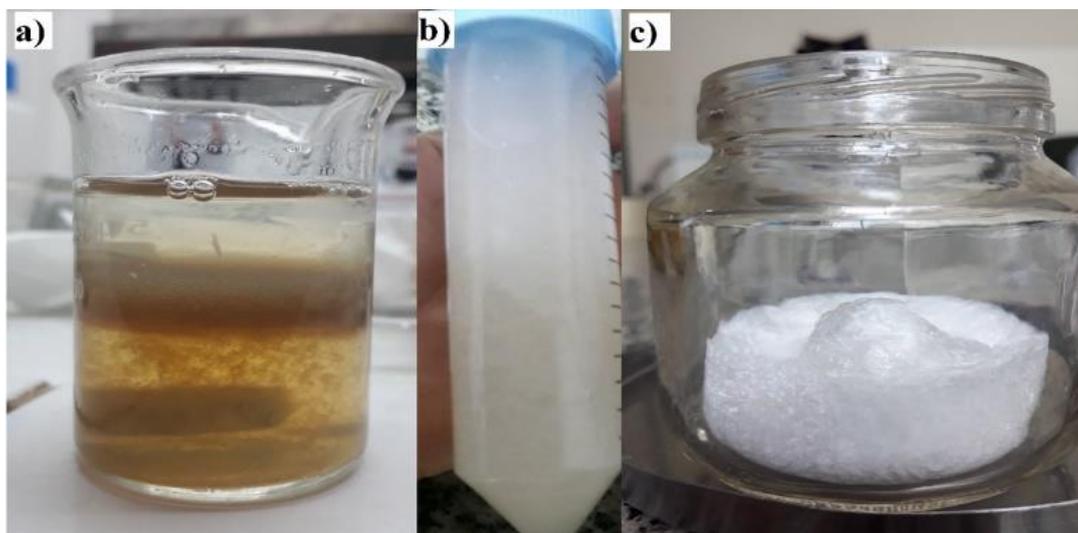
**Figura 17** - Etapas do processo de extração da celulose a partir das folhas do abacaxi: a) fibras em agitador; b) banho de gelo; c) tubos para centrifugar; d) após centrifugar e e) celulose seca.

Fonte: (autora).

### 3.5 Obtenção das nanoceluloses

#### 3.5.1 Nanocristais de celulose - CNCs

Para realizar a hidrólise, utilizou-se das metodologias adaptadas de PINHEIRO et al., 2017; 2019. Adicionou-se, aproximadamente, 1g da celulose obtida a partir das folhas do abacaxizeiro em um béquer com 10 mL da solução de ácido sulfúrico 60% (m/m). A mistura foi, então, aquecida a 55 °C por 30 minutos, permanecendo sob agitação vigorosa. Após a hidrólise, a suspensão seguiu-se para o banho de gelo para cessar a reação e o conteúdo foi inserido em tubos *falcon* e diluído em água destilada para realizar a centrifugação (centrífuga Cienlab) (8 ciclos com duração de 5 minutos cada, a 4500 rpm), atingindo um pH semelhante ao da água. Posteriormente, o conteúdo dos tubos foi adicionado em um béquer de plástico para realizar a ultrassonicação (equipamento Sonics, modelo VCX1500) por 10 minutos cada ciclo, sendo necessário que haja dois ciclos com a seguinte programação: pulso de 30, amplitude de 40%, e temperatura de 25 °C. Após a sonicação, as suspensões dos prováveis CNCs foram inseridas em sacos de diálise, as quais permaneceram dentro de um béquer com água destilada por 48 horas sob agitação para remover frações de resíduos de ácido sulfúrico e impurezas. Após a diálise, as suspensões foram congeladas e liofilizadas em equipamento JJ Científica, modelo LJJ02C (Figura 18).

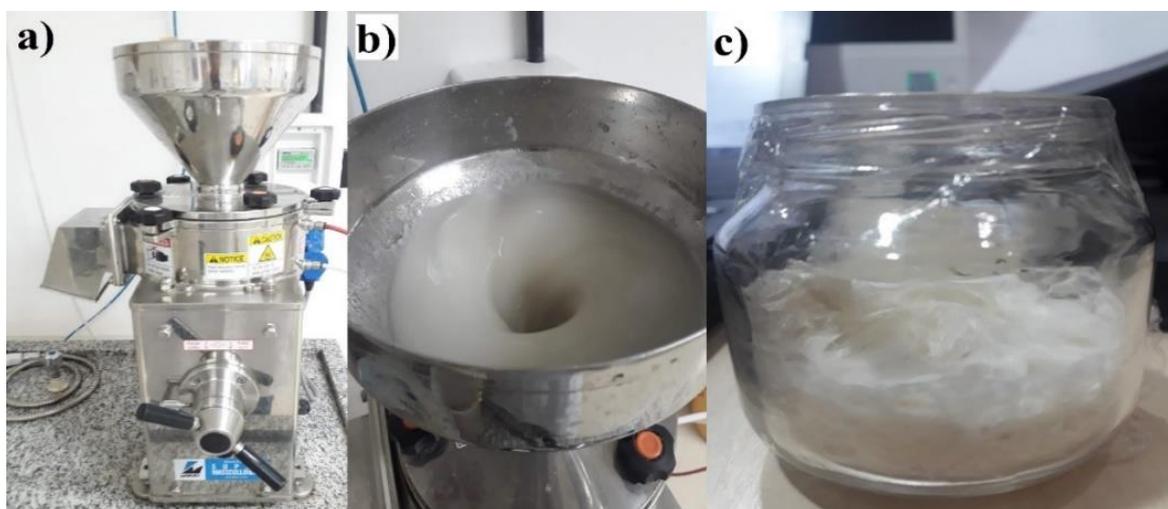


**Figura 18** - Isolamento de CNCs: a) suspensão após hidrólise, b) centrifugação da suspensão e c) suspensão após liofilização.

Fonte: (autora).

### 3.5.2 Nanofibrilas de celulose - CNFs

Para o isolamento das CNFs, seguiu-se a metodologia descrita por BERTO; ARANTES, 2019 e TURBAK; SNYDER; SANDBERG, 1983. Usou-se 20 g de celulose da folha do abacaxi que permaneceu por 24 horas em 2 L de água com o objetivo de intumescê-la. Após isso, o material foi desfibrilado por um ultra refinador de discos Super Mass Colloider (Masuko, modelo MKCA6-5J), onde a celulose entumecida foi passada entre dois discos de moagem rotativos, e as forças de cisalhamento gerados entre os discos degradaram a estrutura da celulose, causando a individualização nas nanofibrilas. A desfibrilação ocorreu em ciclos (número de vezes que é processado no moinho); foram necessários 25 ciclos para, então, alcançar a escala nano, segundo análise do tamanho de partículas. Logo mais, escolheu-se 6 ciclos (0, 5, 10, 15 20, 25) de CNFs para congelar, liofilizar e seguir com as caracterizações. A Figura 19 mostra algumas etapas do processo supracitado.



**Figura 19** - Etapas do processamento para obtenção das nanofibrilas: a) moinho masuko, b) processamento da amostra e C) amostra após liofilização.

Fonte: (autora).

### 3.6 Caracterização das amostras *in natura*, celulose, CNC e CNF.

As caracterizações foram feitas utilizando as técnicas de fluorescência de raios X (FRX) da amostra *in natura*, de difração de raios X (DRX), de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), de análise termogravimétrica (TG), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de difração a laser (DLS) para todas as outras amostras.

### 3.6.1 Fluorescência de raios X (FRX)

Para determinar a composição elementar dos materiais presentes na amostra *in natura*, utilizou-se a técnica de Espectrometria de Fluorescência de raios X (FRX) por energia dispersiva. As análises foram realizadas em um espectrômetro da marca Panalytical modelo Epsilon 3-XL, com tensão máxima de 50 kV, corrente máxima de 3 mA e gás hélio (pressão 10 atm./10 kgf/cm<sup>2</sup>).

### 3.6.2 Difração de raios X

As medidas de difração de raios X foram realizadas utilizando difratômetro phaser D2 (Bruker, Alemanha), equipadas com detector LinxEye, operando com CuK $\alpha$ , filtro de níquel, 40kV e 30mA. Os padrões de difração de pó foram obtidos na faixa de  $2\theta = 10-60^\circ$ , passo de  $0,02^\circ$  e 5s/passos (Figura 20).



**Figura 20** - Preparação da amostra para análise de DRX: a) fibras *in natura* em porta-amostra b) celulose e nanoceluloses para análise e c) Difratômetro de raios X.

Fonte: (autora).

Nessa etapa, também calculou-se o índice de cristalinidade (IC) utilizando a equação 10 (SEGAL et al., 1959). No difratograma obtido de materiais celulósicos, a parte cristalina do material é representada pela altura do pico mais alto e a parte amorfa do material se refere à altura mínima entre os picos. O IC é a diferença entre essas duas intensidades, divididas pela intensidade do pico mais intenso.

$$(10) IC = \frac{I_c - I_{am}}{I_c} \times 100$$

onde:

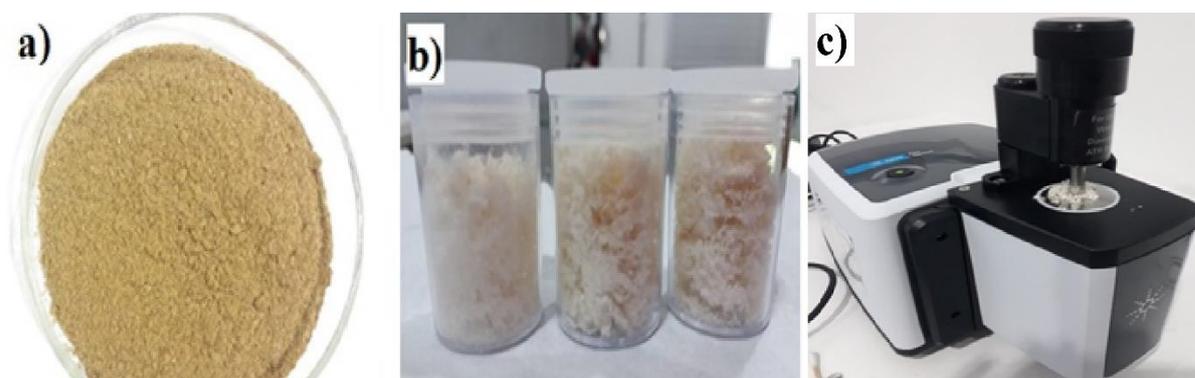
IC= Índice de cristalinidade;

$I_c$ = Intensidade do pico cristalino (em torno de  $2\theta: 22^\circ$  representado pela cristalinidade do material);

$I_{am}$  = Intensidade do alo amorfo (em  $2\theta$ :  $16^\circ$ )

### 3.6.3 Espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os experimentos foram realizados em um infravermelho da marca Agilent Technologies modelo Cary 630 em uma faixa de  $4.000$  a  $650\text{ cm}^{-1}$ , com uma resolução de  $8\text{ cm}^{-1}$  com 128 varreduras, onde as amostras *in natura*, celulose, CNC e CNF apresentavam-se na forma de pó (Figura 21).



**Figura 21** - Amostras para análise de FTIR: a) fibra *in natura*, b) celulose e nanoceluloses para análise e c) Infravermelho da marca Agilent Technologies.

Fonte: (autora).

### 3.6.4 Análise termogravimétrica (TGA)

Para a realização da análise termogravimétrica, pesou-se 3 mg da amostra *in natura* em um cadinho de alumínio. Para essa análise, utilizou-se um analisador térmico modelo TGA-50 da marca SHIMADZU, com uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , iniciando pela temperatura ambiente até  $700^\circ\text{C}$ . O mesmo foi feito para os materiais extraídos a partir da folha do abacaxi (celulose, CNC e CNF), (Figura 22).



**Figura 22** - Análise térmica: a) amostra *in natura*, b) celulose e nanocelulose c) equipamento TGA-50 da marca SHIMADZU.

Fonte: (autora)

### 3.6.5 Microscopia eletrônica de Varredura – MEV

Para analisar a morfologia das amostras *in natura* e celulose obtidas nesse trabalho, a análise foi feita por meio da técnica Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV, onde as amostras foram, primeiramente, metalizadas com ouro e as imagens feitas com o auxílio de um microscópio da marca FEI, modelo Quanta 250.

### 3.6.6 Tamanho e distribuição de partículas (DLS)

Para ter conhecimento distribuição de tamanho das nanoceluloses obtidas neste trabalho, utilizou-se a técnica de espalhamento de luz a laser ou DLS, do inglês Dynamic Light Scattering. Para isso, após cada ciclo de moagem que a celulose intumescida sofreu no moinho Masuko, coletou-se 1mL da amostra e a adicionou no analisador de tamanho de partícula Mastersizer 3000 (Malvern Instruments) com duas fontes de luz, azul (470 nm) e vermelho (632 nm), o que permitiu observar tamanhos de partículas entre 10 nm e 35000 nm.

O analisador foi acoplado a uma unidade de dispersão automatizada de amostras (Hydro MV, Malvern) embutida a uma bomba centrífuga e um agitador para que a suspensão não formasse um aglomerado de partículas. Para observar o tamanho das partículas, usou-se o software Malvern Mastersizer 3000 para converter os dados em uma distribuição de tamanho de partículas. A distribuição de tamanho foi evidenciada através do número de densidade do tamanho de partícula (Dx10, Dx50 e Dx90). As partículas em Dx50 são os valores que demonstram o tamanho médio das partículas e, geralmente, metade delas tem um tamanho abaixo do valor exibido. Os tamanhos de partículas de Dx10 e Dx90 representam o valor em que 10 e 90% das partículas são menores que o valor exibido. A Figura 23 demonstra as amostras que foram analisadas do processamento das CNFs e dos CNCs. Para analisar a distribuição de tamanho dos CNCs, antes de liofilizá-las, separou-se 1 mL da solução para inserir no analisador de partículas.



**Figura 23** – Amostras para análise de DLS: a) suspensões de CNC e b) amostras de CNF  
Fonte: (autora)

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Caracterização química e física

Para ter conhecimento da composição das folhas do abacaxi Vitória, foi necessário avaliar todos os teores, visto que as concentrações desses teores podem influenciar no objetivo final da pesquisa. A Tabela 2 apresenta os teores encontrados.

**Tabela 2:** Resultados dos teores analisados para composição lignocelulósica das folhas de abacaxi cv. Vitória

Composição das folhas (%)	Umidade	Cinzas	Extrativos	Lignina	Holocelulose	$\alpha$ -celulose
Valor médio $\pm$ Desvio padrão	5,11 $\pm$ 0,08	6,06 $\pm$ 0,01	12,10 $\pm$ 8,56	20,28 $\pm$ 0,11	54,75 $\pm$ 6,94	46,85 $\pm$ 7,90

Ao analisar os resultados, observou-se que as folhas do abacaxizeiro da variedade Vitória apresentaram valores similares aos apresentados por SANTOS, 2013, o qual estudou a extração de outra variedade de Ananás com teor de extrativos de 13,46% e 4% de cinzas.

Nessa pesquisa, o valor do teor de lignina encontrado foi de 20,28%, apresentando um bom resultado, pois quanto menor a porcentagem de lignina mais percentuais de celulose a folha pode possuir. Outra vantagem é que uma menor concentração de lignina torna mais fácil a extração de celulose. Na literatura foram encontrados valores semelhantes para os resíduos da folha da bananeira (TARRÉS et al., 2017), onde foi observado um teor de 25,5% de lignina. Também foram encontrados resultados semelhantes no trabalho de SENA NETO et al., 2013 que realizaram um estudo comparativo de 12 variedades de folhas de abacaxi e quantificou em 20% os teores médios de lignina.

Os teores de celulose em abacaxis encontrados na literatura giram em torno de 40 a 60%. Nesse trabalho, esse teor ficou dentro dessa faixa (49%) e foi similar ao teor obtido por SENA NETO et al., 2015, que também conseguiram extrair 49% de celulose da fibra do abacaxi.

Observou-se também que a celulose extraída da variedade Vitória apresentou características semelhantes à celulose industrial, como alvura, cristalinidade e degradação térmica. O bom resultado do teor de celulose encontrado torna as folhas de abacaxi uma fonte

atrativa de CNCs quando comparadas às do bambu (41,8%), às da cana-de-açúcar (44,9%) e à casca de coco (32,5%) (HABIBI; DUFRESNE, 2008).

Após o tratamento, verificou-se que a maioria dos componentes não celulósicos foram retirados, o que inclui lignina, hemicelulose e ceras presentes na amostra, evidenciando a eficiência do processo de extração com acetona e o potencial material de partida para extração de nanocelulose (XIAO et al., 2019).

Para o teor de holocelulose das folhas do abacaxi, foi encontrado um teor de 54,75% (Tabela 2.). TARRÉS et al., 2017 encontraram um teor de 55% usando a mesma metodologia, fato que nos garante mais eficiência.

Portanto, esse trabalho mostrou pela primeira vez a caracterização física e química para as folhas de abacaxi da variedade Vitória.

#### 4.2 Fluorescência de raios X da amostra *in natura*

A fim de descobrir quais os elementos presentes nas folhas do abacaxizeiro, foram realizadas análises de fluorescência de raios X. Observou-se que o elemento de maior concentração é o potássio (K) com 55,28%, seguido pelo cálcio (Ca) com 31,15%, pelo silício (Si) com 2,89% e pelo manganês (Mn) com 2,71%. A Tabela 3 apresenta os resultados que foram encontrados na folha do abacaxi *in natura*.

A concentração de minerais absorvidos desses elementos é altamente influenciada pelo cultivo, pela qualidade e pela quantidade de fertilizantes utilizados no plantio (AKHILOMEN et al., 2015). Mesmo assim, os resultados obtidos nesse trabalho são condizentes com os reportados para o abacaxi Cayene, onde foram apresentados como elementos majoritários K (58,5%), Ca (24,3%) e Si (6,8%).

**Tabela 3:** Análise elementar por FRX

Elementos	K	Ca	P	Ag	Fe	Si	Rb	Outros
% (m/m)	55,28	31,15	1,66	0,48	0,34	2,89	0,19	8,01

Fonte: (autora)

#### 4.3 Difração de raios X

As análises de DRX das FFA tratadas e não tratadas foram realizadas para investigar a estrutura cristalina presente nas fibras. Ao analisar os difratogramas da amostra *in natura* e da celulose (Figura 24 a esquerda), observa-se que as amostras apresentam características

semicristalinas, característica de fibras vegetais. Para fins de comparação, foram encontrados resultados semelhantes para celulose extraída a partir da casca de arroz (NASCIMENTO et al., 2016).

Ao observar os dados do difratograma da celulose, percebeu-se a presença de três picos principais por volta de  $2\theta=16^\circ$ ,  $22^\circ$  e  $34^\circ$ , apresentando estruturas da celulose tipo I (GÓMEZ H. et al., 2016; IOELOVICH, 2017).

A intensidade do pico após hidrólise ácida mostra uma indicação de remoção eficiente da lignina, da hemicelulose, dos polissacarídeos não celulósicos e a dissolução de zonas amorfas, similar ao trabalho de Mondragon (2014) (MONDRAGON et al., 2014) que pesquisou estratégias para extração de nanocelulose para diferentes plantas. O difratograma apresentou um gráfico semicristalino comparado com o padrão de raios X do CIF 4114382 (NISHIYAMA et al., 2003) da base de dados (Crystallography Open Database), que foi normalizado e ajustado o FWHM. Nessa situação, as difrações acontecem em torno de  $15,491^\circ$  (plano 10-1), em  $22,723^\circ$  (plano 011), em  $34,272^\circ$  (plano 002).

Ao comparar o difratograma da celulose (Figura 25, em azul) com o difratograma dos CNCs (Figura 25, em vermelho), verifica-se o aumento da cristalinidade para os CNCs, visto que apresentam picos mais intensos, portanto, evidenciando uma remoção eficiente de material polissacarídeo não celulósico e degradação de zonas amorfas da amostra pelo processo de hidrólise. Assim, o material se torna mais cristalino, saindo de 48,41% da celulose para 84% para CNCs, apresentando aumento em sua cristalinidade (CHERIAN et al., 2010).

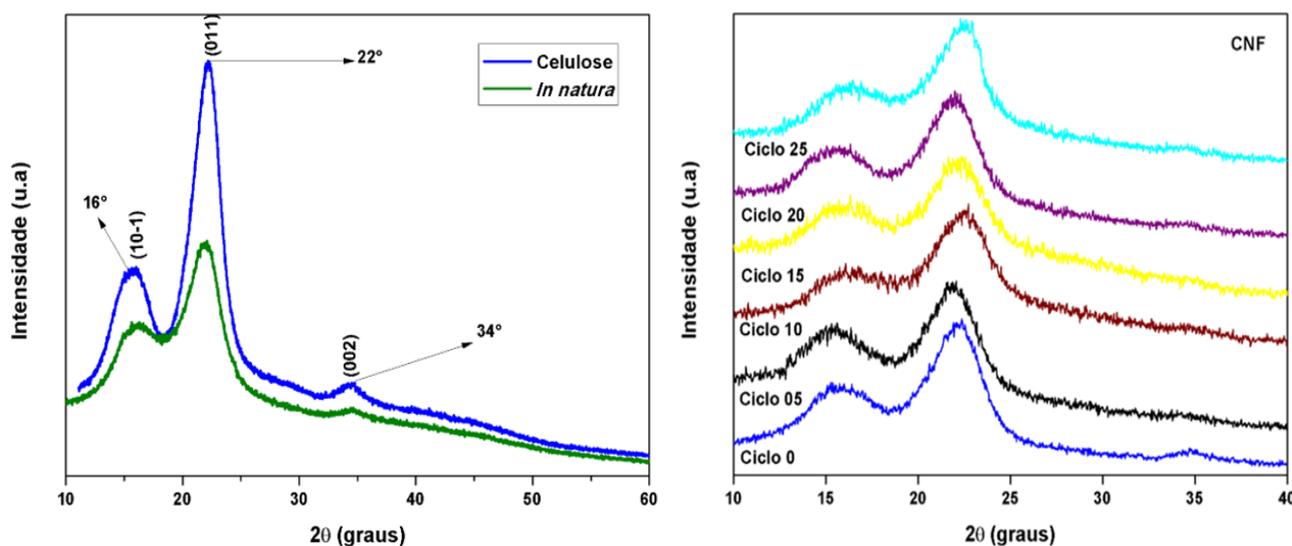
Também foi possível observar um aumento do índice de cristalinidade das CNFs nos primeiros 10 ciclos, provavelmente devido à quebra de regiões amorfas. Após 17 ciclos foi observado que a cristalinidade diminuiu. SAMIR; MADHU; SOMASHEKAR, 2010 esclareceram que a diminuição da cristalinidade ocorre devido à quebra das cadeias cristalinas da celulose, causando um colapso da região da estrutura cristalina das nanofibrilas reduzindo sua cristalinidade.

Segundo a equação de Segal (SEGAL et al., 1959), o índice de cristalinidade encontrado foi 32,44% para fibra *in natura* e 48,41% para celulose, sendo que o IC da celulose observada nesse trabalho foi superior ao apresentado por DAHLEM et al., 2019 que extraíram celulose a partir da erva mate com um IC de 40%.

Para a cristalinidade dos CNCs e das CNFs, a variedade apresentou 71% para CNFs e 84% para amostras de CNCs. Esse aumento da cristalinidade após o tratamento com ácido foi

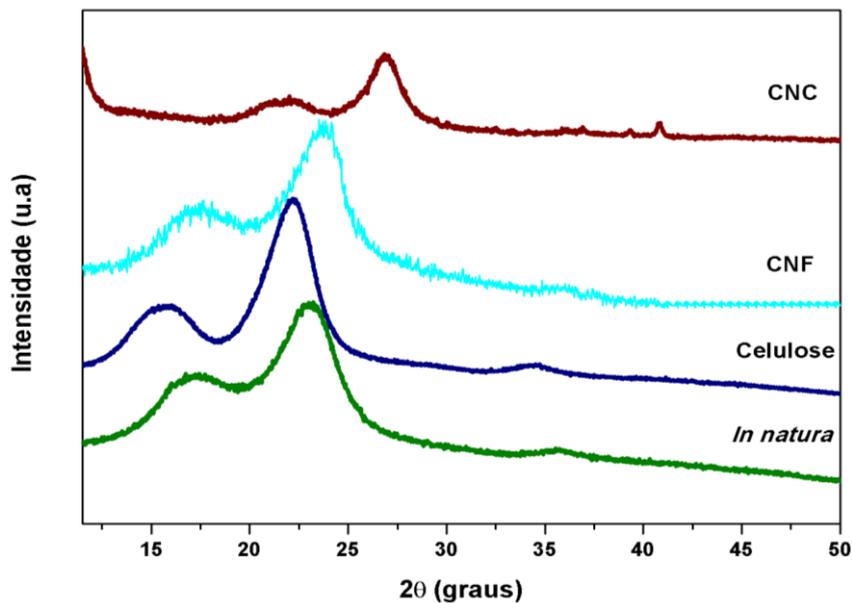
relatado em outros trabalhos (AZIZI SAMIR et al., 2004; GRISHKEWICH et al., 2017). Ao comparar a cristalinidade quanto se trata de bromeliáceas foram encontrados resultados semelhantes (CHAWALITSAKUNCHAI et al., 2019; VEGA-BAUDRIT et al., 2018). Sendo assim, a literatura reporta que os CNCs e as CNFs são cristalinos e variam entre 54 a 88% de cristalinidade, podendo variar dependendo dos tipos de plantas e métodos aplicados para na extração (XIAO et al., 2019).

Vale observar que o deslocamento do pico da amostra de CNC para a direita (Figura 25), pode estar relacionado com distâncias interplanares das nanopartículas. Bragg evidencia que quando um material é submetido a deformações, o mesmo pode sofrer alterações na distância desses planos, fazendo com que esse espaço diminua (TURIBUS, 2014). Nesse caso, esse evento ocorreu devido aos colapsos e às tensões que a hidrólise com ácido causou nas nanopartículas de CNCs, causando um aumento da distância interplanar e, por consequência, ocorrendo a diminuição no ângulo de difração, corroborando com que o pico se deslocasse para a direita (VIEIRA, 2018).



**Figura 24** - Difratomia de raios X da amostra *in natura* e celulose (esquerda) e alguns ciclos do processo de desfibrilação das CNFs (direita)

Fonte: (autora)



**Figura 25** - Difractometria de raios X das amostras *in natura*, celulose, CNF e CNC  
 Fonte: (autora)

#### 4.4 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia (FTIR) foi realizada para analisar os grupos funcionais e ligações presente nas amostras durante as etapas de tratamento entre o material *in natura*, celulose, CNCs e CNFs (Figura 26). É possível observar em todos os espectros (gráficos) as bandas na região entre  $3309\text{ cm}^{-1}$  e  $3329\text{ cm}^{-1}$  um estiramento de OH referente aos grupos de hidroxilas em moléculas de celulose (HAN; YU; WANG, 2018; SUHAS et al., 2016).

Na região entre  $2886\text{ cm}^{-1}$  a  $2918\text{ cm}^{-1}$ , em todos os gráficos, observou-se um alongamento vibracional de ligações entre carbono e hidrogênio (C-H) dos grupos de celulose, lignina e hemicelulose, características de polissacarídeos e materiais lignocelulósicos. Contudo, após os tratamentos notou-se que essa banda diminuiu para as amostras de celulose e CNC devido ao processo de extração da celulose e a hidrólise ácida. Resultados similares foram encontrados por MANZATO et al., 2018 e ZANINI et al., 2018.

Em  $1727\text{ cm}^{-1}$ , observou-se uma banda atribuída aos grupos de éster acetil, carbonila (C=O) dos ácidos urônicos de hemicelulose e de absorção de água ( $1606\text{ cm}^{-1}$ ). Essas bandas podem estar relacionadas às ligações de éster de ácidos ou também a componentes aromáticos da lignina (JOHAR; AHMAD; DUFRESNE, 2012; PRADO; GONZALES; SPINACÉ, 2019).

No entanto, comparando o espectro da celulose com o espectro do CNC, na região de  $1727\text{ cm}^{-1}$  e  $1730\text{ cm}^{-1}$ , observou-se um desaparecimento da banda da lignina nos CNCs

evidenciando a eficiência da hidrólise ácida no isolamento dos nanocristais e a remoção total da lignina da amostra, (XIAO et al., 2019).

Comparando os espectros dos nanocristais e das nanofibrilas, nota-se a existência de uma pequena fração de lignina, ou seja, o método mecânico não é capaz de remover toda lignina presente na celulose no processamento, corroborando o menor índice de cristalinidade observado na caracterização por DRX.

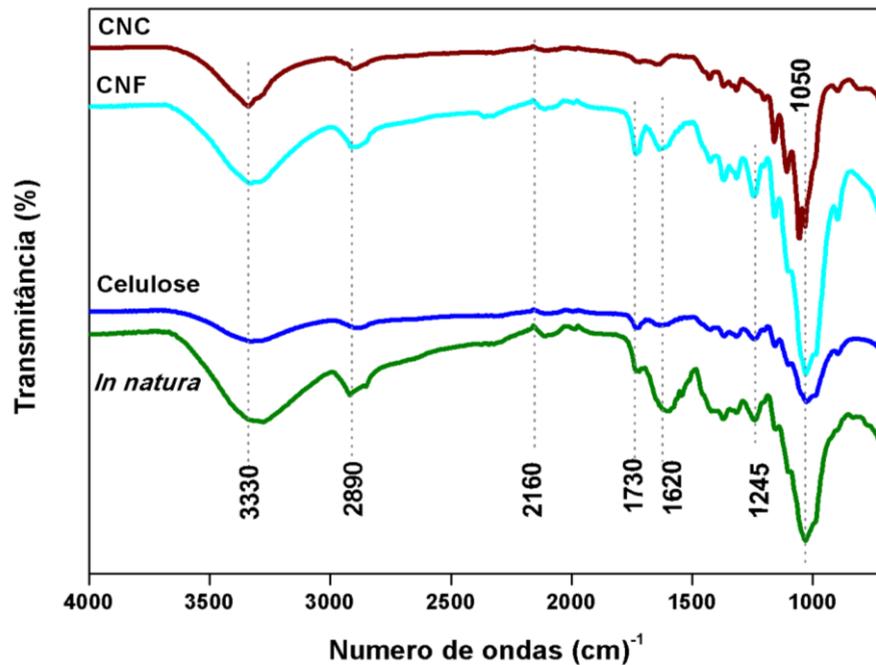
Entre  $1240\text{ cm}^{-1}$  a  $1157\text{ cm}^{-1}$ , também se observou estiramento referente à ligação de C-O em hemicelulose ou lignina (MONDRAGON et al., 2014). Uma banda forte em  $1035\text{ cm}^{-1}$  a  $1028\text{ cm}^{-1}$  indica o alongamento e a frequência de C-H e C=O, grupo de celulose. Diversos autores descobriram que o aumento na intensidade dessa banda refere-se à remoção de partes não celulósicas ligadas em torno da celulose, valendo ressaltar que resultados parecidos foram encontrados na pesquisa de RAVINDRAN; SREEKALA; THOMAS, 2019, que analisaram novos parâmetros de processamento para extração de CNF das FFA ambientalmente benignas.

Em  $895\text{ cm}^{-1}$ , foram observadas vibrações de C-H glicosídica, característica da estrutura da celulose (MANZATO et al., 2018).

As bandas da celulose (Figura 26, em azul) apresentaram uma similaridade com as bandas da amostra *in natura*. Observou-se, então, o desaparecimento da banda em  $1606\text{ cm}^{-1}$  (estiramento das ligações C=C de anéis aromáticos), referente à remoção da banda da lignina, e as bandas aos arredores que não foram citadas significando a deformação da lignina (SENA NETO et al., 2013). Resultado semelhante foi observado por DAHLEM et al., 2019, que pesquisaram e avaliaram diferentes métodos para extração de nanocelulose de resíduos.

Observou-se também uma pequena banda em  $900\text{ cm}^{-1}$ , mais evidentes nas amostras de CNCs e CNFs, o que é atribuído a vibrações de SO, devido à presença de grupos sulfato na superfície do CNC durante o processo de hidrólise (MELIKOĞLU; BILEK; CESUR, 2019).

Assim, os resultados mostraram que a metodologia empregada retirou CNCs e CNFs com sucesso a partir da fibra de celulose.



**Figura 26** - Espectros das amostras *in natura*, celulose, CNC e CNF.  
Fonte: (autora)

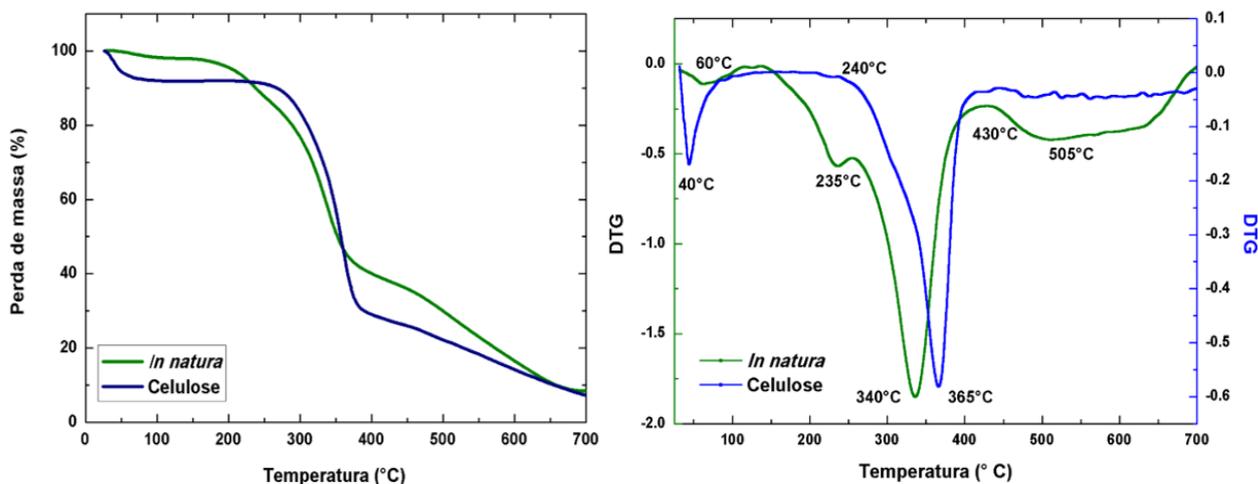
#### 4.5 Análise Termogravimétrica (TGA e DTG)

O TGA foi realizado para avaliar a estabilidade térmica dos materiais *in natura*, celulose, CNC e CNF. A partir das análises termogravimétricas (TG/DTG) das amostras, foi possível observar os estágios de degradação térmica. Percebeu-se um comportamento similar para todas as amostras (Figura 29), onde a primeira perda de massa ocorreu a 100 °C, provavelmente, no que se refere à perda de água e compostos com baixo peso molecular (ZANINI et al., 2018).

Observou-se também uma perda de massa acentuada a 235 °C apenas para a amostra *in natura* (Figura 27). Os dados em torno de 340 °C para a amostra *in natura* e 365 °C para a celulose extraída são referentes à degradação térmica das estruturas de celulose e hemicelulose, respectivamente. E somente, em aproximadamente 430 °C até 520 °C ocorreria a degradação térmica da estrutura da lignina (SENA NETO et al., 2013), a qual possui alta massa molar e uma certa quantidade de grupos sulfonatos, anéis aromáticos e alifáticos (CHIO; SAIN; QIN, 2019).

A curva de TGA evidencia que a amostra *in natura* possui uma instabilidade térmica menor que a celulose e essa menor instabilidade pode também ser associada à presença de materiais amorfos. Já ao observar as curvas de DTG da amostra *in natura* (fibra) e da celulose

(Figura 27, a direita) nota-se um ombro a 235 °C que se refere a degradação das pectinas e hemicelulose (MANZATO et al., 2018). Após tratamento da fibra para a extração da celulose, nota-se que o ombro desaparece, mostrando a eficiência no tratamento da extração dos elementos presente nas fibras.

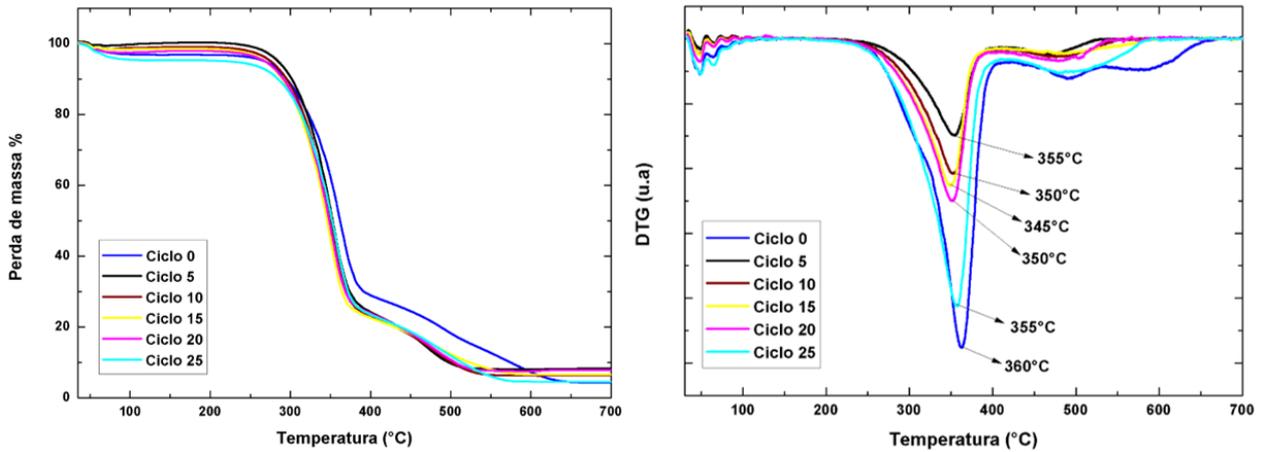


**Figura 27** - TG e DTG da fibra *in natura* do abacaxi.

Fonte: (autora)

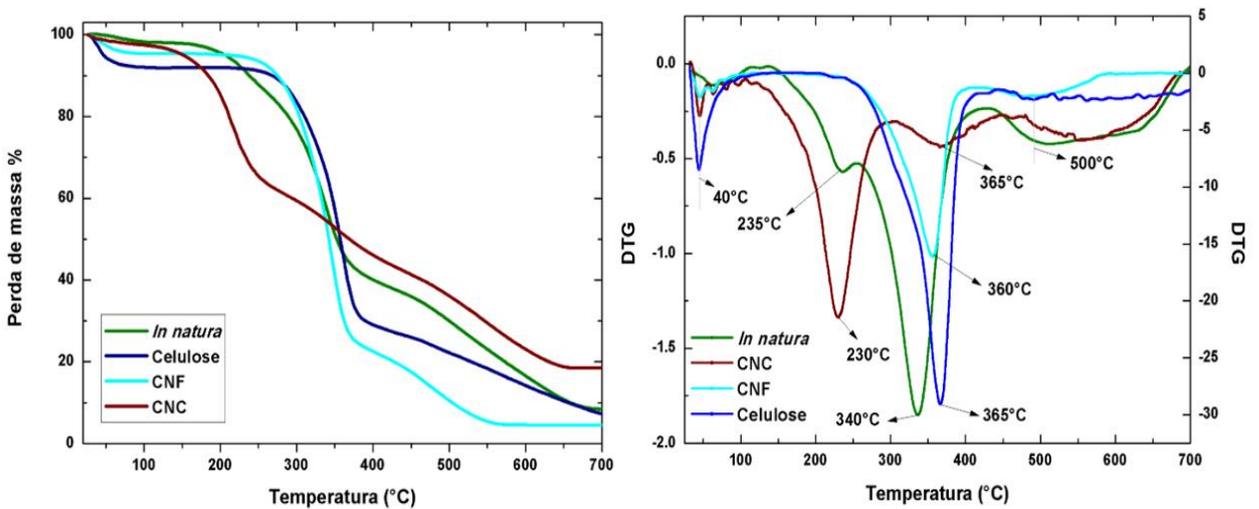
Os CNCs (Figura 29 em vermelho) apresentaram um início de degradação térmica mais rápida que as outras amostras, caracterizada por duas perdas de massa, uma em aproximadamente 40% em 150 e 250°C e outra entre 300°C, que podem ser atribuídas a menor energia de ativação da decomposição do nanocristal (ACHABY, EL et al., 2018; HAN; YU; WANG, 2018). A degradação está relacionada à decomposição no interior dos cristais da amostra, a parte não sulfatada (MELIKOĞLU; BILEK; CESUR, 2019). Resultados semelhantes foram encontrados na pesquisa de Johar (JOHAR; AHMAD; DUFRESNE, 2012), em que mostra que a degradação dos CNCs derivados da folha do abacaxi possuem um início de degradação mais rápida, caso não encontrado na casca de arroz, por exemplo, o que pode estar relacionado à presença de sílica, composto que pode retardar a queima total de sua amostra.

Após cada ciclo no moinho masuko foi realizado análise termogravimétrica. A degradação das amostras de CNFs (Figura 28) apresentaram-se em três estágios de degradação, o primeiro ocorreu entre 50 a 100°C referente a umidade do material, em aproximadamente 350°C para todos os ciclos analisados ocorreu o ápice da degradação das CNFs e em 550°C ocorreu a degradação dos resquícios de lignina presente no material. As degradações apresentaram-se de forma simultânea, com o mesmo comportamento para todos os ciclos (ILYAS et al., 2019).



**Figura 28** - TG e DTG das CNFs durante o processo de desfibrilação mecânica  
Fonte: (autora)

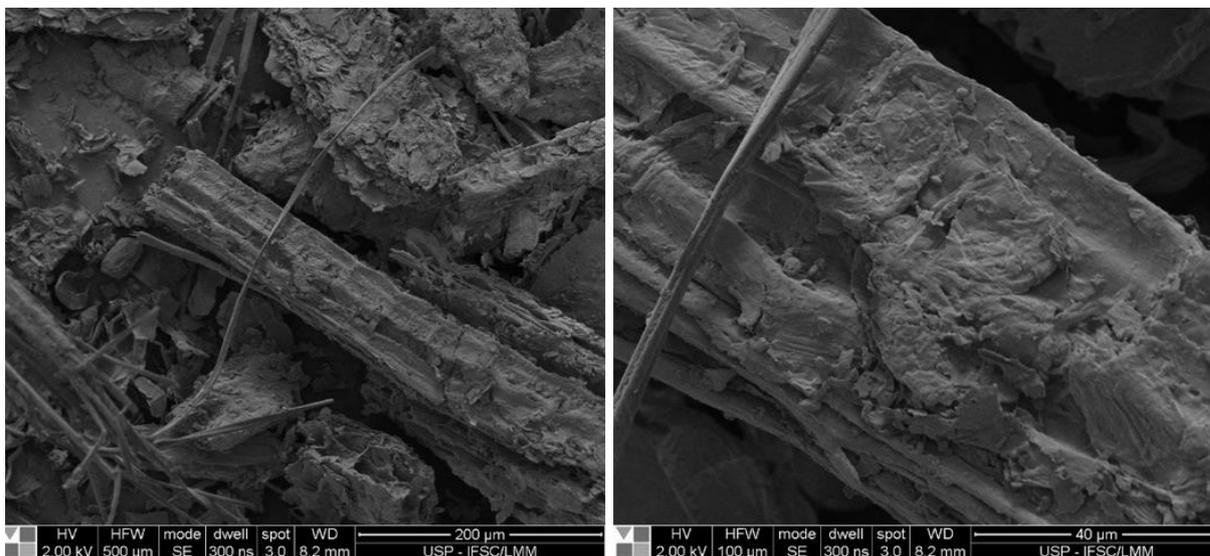
Ao observar (Figura 29) as amostras *in natura*, celulose, CNCs e CNFs, notou-se que os CNCs possuem um início de degradação mais rápida que todas as outras amostras, pois a utilização do ácido sulfúrico forma grupos sulfonatos que são introduzidos na superfície dos cristais, pois a presença desses grupos pode causar a redução na estabilidade térmica dos CNCs levando a sua degradação mais rápida. Estudo esse que confirma a presença de grupos sulfatos na superfície da amostra, caso não encontrado nas CNFs (GOPI et al., 2019; MELIKOĞLU; BILEK; CESUR, 2019; XIAO et al., 2019).



**Figura 29** - TG e DTG das amostras da fibra *in natura*, celulose, CNF e CNCs  
Fonte: (autora)

#### 4.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

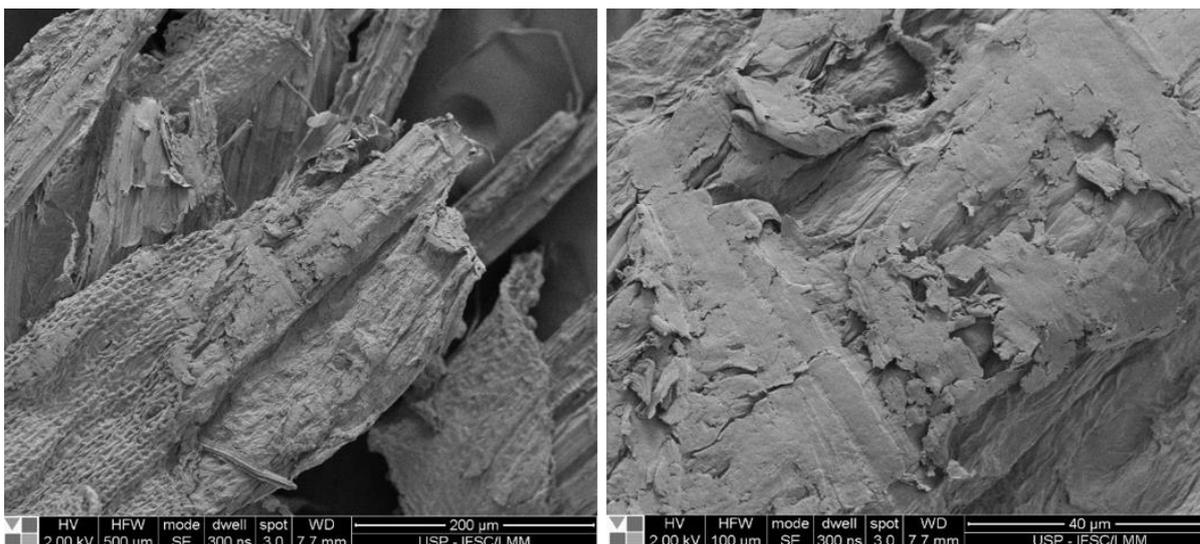
Para analisar as alterações morfológicas das fibras *in natura* e da celulose após tratamento, os resultados foram obtidos a partir do MEV. Para a amostra *in natura* (Figura 30), observou-se que as fibras se apresentam na forma de feixes lamelares e suas superfícies se apresentam de forma lisa, que podem ser evidenciadas devido à presença de materiais oleosos, ceras, pigmentos e pectinas presentes na amostra analisada (XIAO et al., 2019).



**Figura 30** - Microscopia da fibra *in natura* sem tratamento

Fonte: (autora)

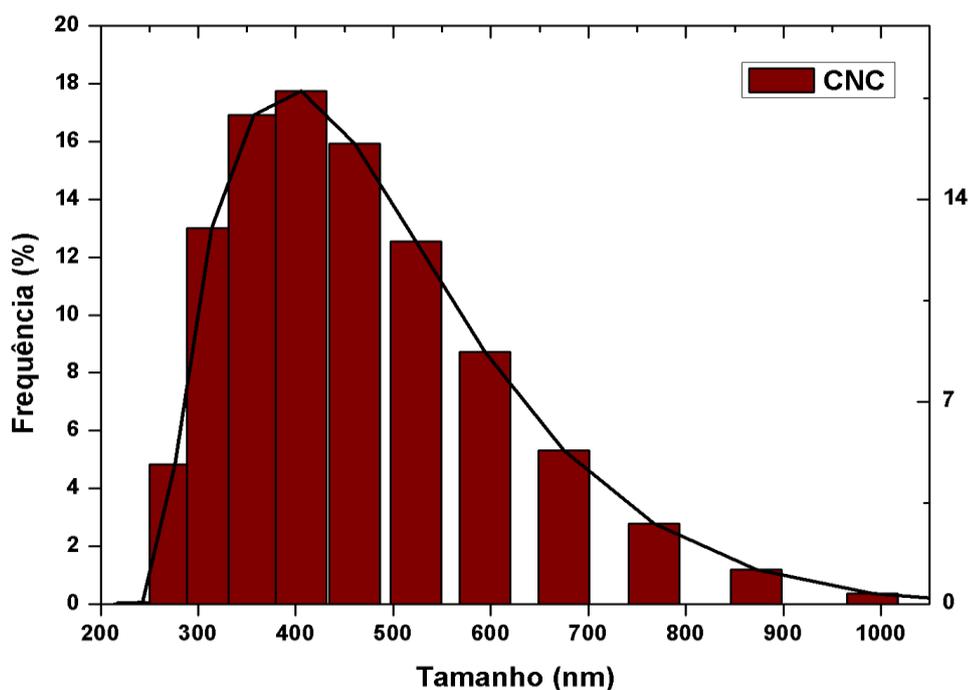
A partir da microscopia da celulose (Figura 31), foi possível observar uma forma lamelar, como flocos de aveia, com uma aparência mais rugosa do que o material *in natura*. Isso, possivelmente, dá-se devido à remoção de materiais cimentados, isto é, lignina e hemicelulose, onde verificou-se que grande parte do material amorfo foi removido, pois a lignina é rapidamente oxidada pelo clorito e pela temperatura (CHERIAN et al., 2010; LOPATTANANON et al., 2006).



**Figura 31** - Microscopia da celulose obtida  
 Fonte: (autora)

#### 4.7 Distribuição do tamanho de partículas

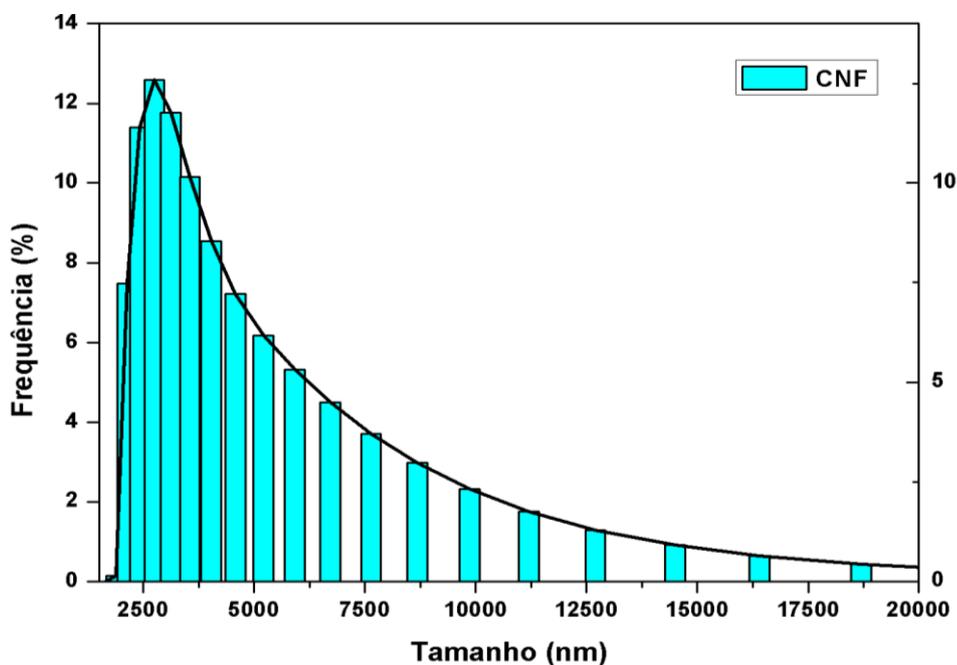
Com o objetivo de analisar a distribuição do tamanho das partículas dos CNCs e das CNFs, a técnica de difração a Laser foi aplicada. Na Figura 32, é possível observar que as partículas de CNCs estão entre 250 a 1000 nm, onde 76% dos CNCs estão entre 300 a 500 nm. Assim como as demais caracterizações, esse resultado mostra que a hidrólise ácida removeu boa parte do material amorfo e foi capaz de levar a celulose para a escala nanométrica.



**Figura 32** - Distribuição do tamanho de partículas de CNCs  
 Fonte: (autora)

Já para a distribuição de tamanho das partículas CNFs (Figura 33), observou-se uma diminuição no tamanho das mesmas após cada ciclo passado no desfibrilador. No ciclo 0, elas apresentavam tamanhos próximos de 17.000 nm. Após 10 ciclos de desfibrilação, as partículas apresentaram uma distribuição na ordem de 12.000 nm, evidenciando uma boa diminuição no tamanho das partículas.

Também foram feitas medições após 20 e 25 ciclos, em que se observou uma distribuição de tamanhos de 9.000 nm. Isso mostra que o moinho não foi capaz de diminuir o tamanho das partículas após 6h de desfibrilação. Contudo, após 25 ciclos de desfibrilação para obtenção das CNFs, o desfibrilador conseguiu reduzir drasticamente o tamanho das partículas, onde foram observados 76% da distribuição com tamanhos entre 1.500 e 5.300 nm.



**Figura 33** – Distribuição de tamanho das partículas de CNFs  
Fonte: (autora)

Os resultados obtidos nessa caracterização são condizentes com o exposto na revisão bibliográfica, em que as CNFs podem apresentar escala nanométrica em seu diâmetro e alguns micrômetros em seu comprimento. Já os CNCs apresentam tamanhos menores comparando com as CNFs. A literatura também reporta que o tamanho das partículas, tanto para CNC quanto para CNF, pode variar dependendo do método de obtenção, da matéria-prima utilizada e de uma série de eventos que podem interferir nos resultados da distribuição dos tamanhos de partículas (KARGARZADEH, Hanieh; IOELOVICH et al., 2017).

Vale ressaltar que a técnica de difração a laser não apresenta uma exatidão no tamanho das partículas, pois a análise pode medir o tamanho das partículas em um evento chamado hidrodinâmico, medindo o tamanho das partículas juntamente com a água ou algum solvente utilizado adsorvidos na superfície do material. Esse efeito resulta em um maior tamanho das partículas (RAHAMAN MOLLICK et al., 2014).

Outro efeito com mesmo resultado é a aglomeração. Quanto menores as partículas, maiores as probabilidades delas se interagirem, principalmente através de ligações de hidrogênio entre as hidroxilas presentes na celulose, resultando na aglomeração de várias partículas. Assim, esse comportamento eleva o tamanho das partículas. Muitos estudos utilizam surfactantes para evitar esse efeito durante a análise do tamanho de partícula por DLS (FREITAS, et al., 2019). Outras técnicas tais como a microscopia eletrônica de transmissão ou microscopia de força atômica, poderiam ser utilizadas para se ter uma maior precisão no tamanho das partículas obtidas nesse trabalho (TANG et al., 2015).

## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Esse trabalho mostrou pela primeira vez o alto potencial de extração de celulose a partir das folhas do abacaxizeiro da variedade Vitória, visto que esse material normalmente é queimado ao final da colheita, esse rejeito apresentou teores de celulose tipo I bastante significativos (46,85%). Conseqüentemente, devido à região apresentar uma elevada produção de abacaxi torna-se um rejeito viável para a obtenção de celulose e nanocelulose.

Além do teor de celulose, foram quantificados os teores de umidade (5,11%), de cinzas (6,06%), de extrativos (12,10%), de lignina (20,28%) e de holocelulose (54,75%). Pela diferença dos teores de celulose e holocelulose, foi possível quantificar também a hemicelulose (7,9%), que liga a celulose com a lignina.

A partir da celulose extraída, obteve-se os nanocristais de celulose pela hidrólise ácida, onde 76% das partículas de CNCs apresentaram tamanho em torno de 250 a 1000 nm, e notou-se um aumento considerável em sua cristalinidade, demonstrando êxito neste processo de extração.

Pelo método mecânico, obteve-se a nanocelulose fibrilada (CNF). Como esperado, as CNFs apresentaram uma distribuição de tamanho de partícula entre 1.500 e 5.300 nm, bastante superior ao tamanho dos CNCs, mas em menor cristalinidade. Embora o método mecânico seja um método mais “verde” ainda existe um consumo de energia elevado para o processo de desfibrilação das CNFs, e isso é um obstáculo a ser vencido.

Portanto, concluímos que a folha do abacaxizeiro da variedade Vitória se evidencia como uma biomassa rica em polpa de celulose, tornando-se uma excelente fonte para a extração de nanocelulose (CNCs e CNFs). Demonstrando que esses materiais possuem uma vasta gama de aplicações, desde a sua fibra bruta a processos industriais, o que vem agregando valor a esse abundante resíduo, além de diminuir os impactos ambientais causados pela queimada dessas folhas no meio das plantações.

E por fim, reconhecemos que essa pesquisa possui sua magnitude em seu ponto de vista de ciência, uma vez que pode proporcionar alternativas para a utilização dos rejeitos da nossa região, abrindo portas para novos questionamentos em outros pesquisadores.

## **PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS**

Diante dos resultados apresentados nesse trabalho, sugere-se como pesquisas futuras:

1. Aplicação das cinzas obtidas neste estudo como catalisador na produção de biodiesel por transesterificação;
2. Estudo de diferentes aplicações das nanoceluloses (CNC e CNF) obtidas a partir das folhas do abacaxi, tais como produções de filmes biodegradáveis, área alimentícia, liberação controlada de fármacos, produção de hidrogel, na medicina e síntese de compósitos;

## 6. REFERÊNCIAS

- ACHABY, M. EL et al. **Alfa fibers as viable sustainable source for cellulose nanocrystals extraction: Application for improving the tensile properties of biopolymer nanocomposite films.** *Industrial Crops and Products*, [s.l.], 2018. ISSN: 09266690, DOI: 10.1016/j.indcrop.2017.12.049.
- AHMAD, N.; ZAKARIA, M. R. **Oligosaccharide From Hemicellulose.** *Lignocellulose for Future Bioeconomy*. [s.l.]: [s.n.], 2019. DOI: 10.1016/b978-0-12-816354-2.00008-6.
- AKHILOMEN, L. et al. **The Profitability Analysis and Perceived Constraints of Farmers in Pineapple Production in Edo State, Nigeria.** *American Journal of Experimental Agriculture*, [s.l.], 2015. DOI: 10.9734/ajea/2015/13489.
- ALAIN, D. **Nanocellulose: A new ageless bionanomaterial.** *Materials Today*, [s.l.], 2013. ISBN: 13697021.
- ANJOS, M. A. S. Dos; GHAVAMI, K.; BARBOSA, N. P. **Compósitos à base de cimento reforçado com polpa celulósica de bambu. Parte II: Uso de resíduos cerâmicos na matriz.** *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, [s.l.], 2003. ISSN: 1415-4366, DOI: 10.1590/s1415-43662003000200027.
- AZIZI SAMIR, M. A. S. et al. **Cellulose nanocrystals reinforced poly(oxyethylene).** *Polymer*, [s.l.], 2004. ISSN: 00323861, DOI: 10.1016/j.polymer.2004.03.094.
- BAJPAI, P. **Production of Nanocellulose.** *Pulp and Paper Industry*. [s.l.]: [s.n.], 2017. DOI: 10.1016/b978-0-12-811101-7.00004-6.
- BENAIMECHE, O. et al. **The Utilization of Vegetable Fibers in Cementitious Materials.** *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*. [s.l.]: [s.n.], 2019. DOI: 10.1016/b978-0-12-803581-8.11596-6.
- BERTO, G. L.; ARANTES, V. **Kinetic changes in cellulose properties during defibrillation into microfibrillated cellulose and cellulose nanofibrils by ultra-refining.** *International Journal of Biological Macromolecules*, [s.l.], 2019. ISSN: 18790003, DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.01.169.
- BOKHARY, A. et al. **Separation of hemicelluloses and lignins from synthetic hydrolyzate and thermomechanical pulp mill process water via liquid-liquid extraction.** *Separation and Purification Technology*, [s.l.], 2019. ISSN: 18733794, DOI: 10.1016/j.seppur.2019.01.041.
- CABRAL, J. R. S.; DEMATOS, A. P.; COPPENS D'EECKENBRUGGE, G. **Segregation for resistance to fusariose, leaf margin type, and leaf colour from the embrapa pineapple hybridization programme.** In: *Acta Horticulturae*. [s.l.]: [s.n.], 1997. ISSN: 05677572, DOI: 10.17660/ActaHortic.1997.425.21.
- CHAWALITSAKUNCHAI, W. et al. **Extraction of nanocellulose from pineapple leaves by acid-hydrolysis and pressurized acid hydrolysis for reinforcement in natural rubber composites.** In: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. [s.l.]: [s.n.], 2019. ISSN: 1757899X, DOI: 10.1088/1757-899X/526/1/012019.
- CHEN, W. et al. **Isolation and characterization of cellulose nanofibers from four plant cellulose fibers using a chemical-ultrasonic process.** *Cellulose*, [s.l.], 2011. ISSN:

09690239, DOI: 10.1007/s10570-011-9497-z.

CHERIAN, B. M. et al. **Isolation of nanocellulose from pineapple leaf fibres by steam explosion.** *Carbohydrate Polymers*, [s.l.], 2010. ISSN: 01448617, DOI: 10.1016/j.carbpol.2010.03.046.

\_\_\_\_\_. **Cellulose nanocomposites with nanofibres isolated from pineapple leaf fibers for medical applications.** *Carbohydrate Polymers*, [s.l.], 2011. ISSN: 01448617, DOI: 10.1016/j.carbpol.2011.07.009.

CLARO, P. I. C. et al. **Curaua and eucalyptus nanofibers films by continuous casting: Mechanical and thermal properties.** *Carbohydrate Polymers*, [s.l.], 2018. ISSN: 01448617, DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.11.037.

CORRÊA, A. C. et al. **Cellulose nanofibers from curaua fibers.** *Cellulose*, [s.l.], 2010. ISSN: 09690239, DOI: 10.1007/s10570-010-9453-3.

CRESTANI, M., BARBIERI, R. L., HAWERROTH, F. J., CARVALHO, F. I. F. DE, & OLIVEIRA, A. C. DE. (2010). **Das Américas para o Mundo: origem, domesticação e dispersão do abacaxizeiro.** *Ciência Rural*, 40(6), 1473–1483. doi:10.1590/s0103-84782010000600040

CZADERNA, A. et al. **The influence of cellulose derivatives on water structure in gypsum.** *Construction and Building Materials*, [s.l.], 2018. ISSN: 09500618, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.11.062.

DAHLEM, M. A. et al. **Evaluation of different methods for extraction of nanocellulose from yerba mate residues.** *Carbohydrate Polymers*, [s.l.], 2019. ISSN: 01448617, DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.04.064.

DAI, H.; HUANG, H. **Synthesis, characterization and properties of pineapple peel cellulose-g-acrylic acid hydrogel loaded with kaolin and sepia ink.** *Cellulose*, [s.l.], 2017. ISSN: 1572882X, DOI: 10.1007/s10570-016-1101-0.

FAOSTAT, F. **Available online: <http://www.fao.org/faostat/en/# data>.** *QC (accessed on May 2019).*, [s.l.], 2017.

FARIAS VIÉGAS AQUIJE, G. M. DE et al. **Cell wall alterations in the leaves of fusariosis-resistant and susceptible pineapple cultivars.** *Plant Cell Reports*, [s.l.], 2010. ISSN: 07217714, DOI: 10.1007/s00299-010-0894-9.

FARID HOSSAIN, M. **Nutritional Value and Medicinal Benefits of Pineapple.** *International Journal of Nutrition and Food Sciences*, [s.l.], 2015. ISSN: 2327-2694, DOI: 10.11648/j.ijnfs.20150401.22.

FAVIER, V.; CHANZY, H.; CAVAILLÉ, J. Y. **Polymer Nanocomposites Reinforced by Cellulose Whiskers.** *Macromolecules*, [s.l.], 1995. ISSN: 15205835, DOI: 10.1021/ma00122a053.

FEITOSA, B. F. et al. **Cinética de secagem dos resíduos da agroindústria processadora de polpa de frutas.** *ENERGIA NA AGRICULTURA*, [s.l.], 2019. ISSN: 1808-8759, DOI: 10.17224/energagric.2019v34n01p134-141.

FISCHER, M. R. et al. **Biossintese e caracterização de nanocelulose bacteriana para engenharia de tecidos.** *Revista Materia*, [s.l.], 2017. ISSN: 15177076, DOI: 10.1590/s1517-707620170005.0270.

FONSECA, R. S. et al. **Elaboração de barra de cereais com casca de abacaxi.** *Archivos Latinoamericanos de Nutricion*, [s.l.], 2011. ISSN: 00040622.

FREITAS, F. A. DE et al. **Synthesis and evaluation of the potential of nonionic surfactants/mesoporous silica systems as nanocarriers for surfactant controlled release in enhanced oil recovery.** *Fuel*, [s.l.], p. 1184–1194, 2019. ISSN: 00162361, DOI: 10.1016/j.fuel.2018.12.059.

GARCÍA, A. et al. **Industrial and crop wastes: A new source for nanocellulose biorefinery.** *Industrial Crops and Products*, [s.l.], 2016. ISSN: 09266690, DOI: 10.1016/j.indcrop.2016.06.004.

GONG, J. et al. **Research on cellulose nanocrystals produced from cellulose sources with various polymorphs.** *RSC Advances*, [s.l.], 2017. ISSN: 20462069, DOI: 10.1039/c7ra06222b.

GOPAKUMAR, D. A. et al. **Nanocellulose Based Aerogels for Varying Engineering Applications.** *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*. [s.l.]: [s.n.], 2019. DOI: 10.1016/b978-0-12-803581-8.10549-1.

HABIBI, Y.; DUFRESNE, A. **Highly filled bionanocomposites from functionalized polysaccharide nanocrystals.** *Biomacromolecules*, [s.l.], 2008. ISSN: 15257797, DOI: 10.1021/bm8001717.

HAN, Y.; YU, M.; WANG, L. **Soy protein isolate nanocomposites reinforced with nanocellulose isolated from licorice residue: Water sensitivity and mechanical strength.** *Industrial Crops and Products*, [s.l.], 2018. ISSN: 09266690, DOI: 10.1016/j.indcrop.2018.02.028.

HAZARIKA, D. et al. **Exploration of future prospects of Indian pineapple leaf, an agro waste for textile application.** *Journal of Cleaner Production*, [s.l.], 2017. ISSN: 09596526, DOI: 10.1016/j.jclepro.2016.09.092.

HIJOSA, C. A. A. **El Cuero Natural Y Sostenible Producido Con La Fibras De Las Hojas De Pina En Filipinas.** In: *Ananas Anam*. [s.l.]: [s.n.], 2016.

HU, Y. et al. **Preparation of cellulose nanocrystals coated soft packaging material and evaluation of its oxygen barrier performance.** *Nongye Gongcheng Xuebao/Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, [s.l.], 2018. ISSN: 10026819, DOI: 10.11975/j.issn.1002-6819.2018.15.037.

IBGE. **IBGE Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, Censo Agropecuário 2017 - Resultados Preliminares.** 2017. 2017.

ILYAS, R. A. et al. **Sugar palm (Arenga pinnata (Wurmb.) Merr) cellulosic fibre hierarchy: A comprehensive approach from macro to nano scale.** *Journal of Materials Research and Technology*, [s.l.], 2019. ISSN: 22387854, DOI: 10.1016/j.jmrt.2019.04.011.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Levantamento Sistemático da Produção Agrícola: Maio 2019.** In: *Indicadores IBGE*. [s.l.]: [s.n.], 2019.

IOELOVICH, M. **Characterization of Various Kinds of Nanocellulose.** *Handbook of Nanocellulose and Cellulose Nanocomposites*. [s.l.]: [s.n.], 2017. DOI: 10.1002/9783527689972.ch2.

JIN, X. et al. **Promoting the material properties of xylan-type hemicelluloses from the**

**extraction step.** *Carbohydrate Polymers*, [s.l.], 2019. ISSN: 01448617, DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.03.092.

JOHAR, N.; AHMAD, I.; DUFRESNE, A. **Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk.** *Industrial Crops and Products*, [s.l.], 2012. ISSN: 09266690, DOI: 10.1016/j.indcrop.2011.12.016.

KARGARZADEH, Hanieh; IOELOVICH, M. et al. **Methods for Extraction of Nanocellulose from Various Sources.** *Handbook of Nanocellulose and Cellulose Nanocomposites*. [s.l.]: [s.n.], 2017. DOI: 10.1002/9783527689972.ch1.

KOUADRI, I.; SATHA, H. **Extraction and characterization of cellulose and cellulose nanofibers from Citrullus colocynthis seeds.** *Industrial Crops and Products*, [s.l.], 2018. ISSN: 09266690, DOI: 10.1016/j.indcrop.2018.08.051.

KUMODE, M. M. N. et al. **Microfibrillated nanocellulose from balsa tree as potential reinforcement in the preparation of ‘green’ composites with castor seed cake.** *Journal of Cleaner Production*, [s.l.], 2017. ISSN: 09596526, DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.02.083.

LEE, S. C. et al. **Lignin for white natural sunscreens.** *International Journal of Biological Macromolecules*, [s.l.], 2019. ISSN: 18790003, DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2018.10.184.

LIMA, P. C. et al. **Utilization of agroindustrial waste from pineapple ‘pérola’ minimally processed.** *HOLOS*, [s.l.], 2017. ISSN: 1807-1600, DOI: 10.15628/holos.2017.5238.

LIN, N.; DUFRESNE, A. **Nanocellulose in biomedicine: Current status and future prospect.** *European Polymer Journal*, [s.l.], 2014. ISSN: 00143057, DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2014.07.025.

LOPATTANANON, N. et al. **Performance of pineapple leaf fiber-natural rubber composites: The effect of fiber surface treatments.** *Journal of Applied Polymer Science*, [s.l.], 2006. ISSN: 00218995, DOI: 10.1002/app.24584.

LUO, Y. et al. **The production of furfural directly from hemicellulose in lignocellulosic biomass: A review.** *Catalysis Today*, [s.l.], 2019. ISSN: 09205861, DOI: 10.1016/j.cattod.2018.06.042.

MAHMUD, M. M. et al. **Preparation of different polymorphs of cellulose from different acid hydrolysis medium.** *International Journal of Biological Macromolecules*, [s.l.], 2019. ISSN: 18790003, DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.03.027.

MANZATO, L. et al. **Optimization of Cellulose Extraction from Jute Fiber by Box-behken Design.** *Fibers and Polymers*, [s.l.], 2018. ISSN: 12299197, DOI: 10.1007/s12221-018-1123-8.

MELIKOĞLU, A. Y.; BILEK, S. E.; CESUR, S. **Optimum alkaline treatment parameters for the extraction of cellulose and production of cellulose nanocrystals from apple pomace.** *Carbohydrate Polymers*, [s.l.], 2019. ISSN: 01448617, DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.03.103.

MENG, Y.; PANG, Z.; DONG, C. **Enhancing cellulose dissolution in ionic liquid by solid acid addition.** *Carbohydrate Polymers*, [s.l.], 2017. ISSN: 01448617, DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.01.085.

MONDRAGON, G. et al. **A common strategy to extracting cellulose nanoentities from different plants.** *Industrial Crops and Products*, [s.l.], 2014. ISSN: 09266690, DOI:

10.1016/j.indcrop.2014.02.014.

NASCIMENTO, P. et al. **Nanocellulose produced from rice hulls and its effect on the properties of biodegradable starch films.** *Materials Research*, [s.l.], 2016. ISSN: 15161439, DOI: 10.1590/1980-5373-MR-2015-0423.

YOSHIHARU NISHIYAMA; JUNJI SUIYAMA; HENRY CHANZY; PAUL LANGAN. **Crystal Structure and Hydrogen Bonding System in Cellulose I from Synchrotron X-ray and Neutron.** *Fiber Diffraction*/ 2003, 14300-14306.

OLIVEIRA, T. Í. S. et al. **Optimization of pectin extraction from banana peels with citric acid by using response surface methodology.** *Food Chemistry*, [s.l.], 2016. ISSN: 18737072, DOI: 10.1016/j.foodchem.2015.08.080.

PHANTHONG, P. et al. **Nanocellulose: Extraction and application.** *Carbon Resources Conversion*, [s.l.], 2018. ISSN: 25889133, DOI: 10.1016/j.crcon.2018.05.004.

PINHEIRO, I. F. et al. **Mechanical, rheological and degradation properties of PBAT nanocomposites reinforced by functionalized cellulose nanocrystals.** *European Polymer Journal*, [s.l.], 2017. ISSN: 00143057, DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2017.10.026.

\_\_\_\_\_. **Biodegradable PBAT-Based Nanocomposites Reinforced with Functionalized Cellulose Nanocrystals from Pseudobombax munguba: Rheological, Thermal, Mechanical and Biodegradability Properties.** *Journal of Polymers and the Environment*, [s.l.], 2019. ISSN: 15662543, DOI: 10.1007/s10924-019-01389-z.

PRADO, K. S.; GONZALES, D.; SPINACÉ, M. A. S. **Recycling of viscose yarn waste through one-step extraction of nanocellulose.** *International Journal of Biological Macromolecules*, [s.l.], 2019. ISSN: 18790003, DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.06.124.

PUTRA, A. et al. **Sound absorption of extracted pineapple-leaf fibres.** *Applied Acoustics*, [s.l.], 2018. ISSN: 1872910X, DOI: 10.1016/j.apacoust.2018.01.029.

RAHAMAN MOLLICK, M. M. et al. **Anticancer (in vitro) and antimicrobial effect of gold nanoparticles synthesized using Abelmoschus esculentus (L.) pulp extract via a green route.** *RSC Advances*, [s.l.], 2014. ISSN: 20462069, DOI: 10.1039/c4ra07285e.

RÅNBY, B. G.; BANDERET, A.; SILLÉN, L. G. **Aqueous Colloidal Solutions of Cellulose Micelles.** *Acta Chemica Scandinavica*, [s.l.], 1949. ISSN: 0904-213X, DOI: 10.3891/acta.chem.scand.03-0649.

RASTOGI, A.; BANERJEE, R. **Production and characterization of cellulose from Leifsonia sp.** *Process Biochemistry*, [s.l.], 2019. ISSN: 13595113, DOI: 10.1016/j.procbio.2019.06.008.

RAVINDRAN, L.; SREEKALA, M. S.; THOMAS, S. **Novel processing parameters for the extraction of cellulose nanofibres (CNF) from environmentally benign pineapple leaf fibres (PALF): Structure-property relationships.** *International Journal of Biological Macromolecules*, [s.l.], 2019. ISSN: 18790003, DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.03.134.

REBOUILLAT, S.; PLA, F. **State of the Art Manufacturing and Engineering of Nanocellulose: A Review of Available Data and Industrial Applications.** *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*, [s.l.], 2013. ISSN: 2158-7027, DOI: 10.4236/jbnb.2013.42022.

RESENDE, R. R. et al. **Materiais lignocelulósicos como matéria-prima para a obtenção**

**de biomoléculas de valor comercial.** *Biotecnologia Aplicada à Agro&Indústria - Vol. 4.* [s.l.]: [s.n.], 2017. DOI: 10.5151/9788521211150-08.

SABA, N.; JAWAID, M.; ASIM, M. **Nanocomposites with nanofibers and fillers from renewable resources.** *Green Composites for Automotive Applications.* [s.l.]: [s.n.], 2019. DOI: 10.1016/b978-0-08-102177-4.00007-0.

SAMIR, O. M.; MADHU, S.; SOMASHEKAR, R. **X-ray diffraction analysis of Yemeni cotton fibers.** *Fibers and Polymers*, [s.l.], 2010. ISSN: 12299197, DOI: 10.1007/s12221-010-0413-1.

SANTOS, R. M. DOS, FLAUZINO NETO, W. P., SILVÉRIO, H. A., MARTINS, D. F., DANTAS, N. O., & PASQUINI, D. **Cellulose nanocrystals from pineapple leaf, a new approach for the reuse of this agro-waste.** *Industrial Crops and Products*, [s.l.], 2013. ISSN: 09266690, DOI: 10.1016/j.indcrop.2013.08.049.

SEBRAE. **O Cultivo E O Mercado Do Abacaxi.** *Sebrae Nacional.* 2016.

SEGAL, L. et al. **An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer.** *Textile Research Journal*, [s.l.], 1959. ISSN: 00405175, DOI: 10.1177/004051755902901003.

SENA NETO, A. R., ARAUJO, M. A. M., SOUZA, F. V. D., MATTOSO, L. H. C., & MARCONCINI, J. M. **Characterization and comparative evaluation of thermal, structural, chemical, mechanical and morphological properties of six pineapple leaf fiber varieties for use in composites.** *Industrial Crops and Products*, [s.l.], 2013. ISSN: 09266690, DOI: 10.1016/j.indcrop.2012.08.001.

\_\_\_\_\_. **Comparative study of 12 pineapple leaf fiber varieties for use as mechanical reinforcement in polymer composites.** *Industrial Crops and Products*, [s.l.], 2015. ISSN: 09266690, DOI: 10.1016/j.indcrop.2014.10.042.

SINCLAIR, A. et al. **Cellulose nanofibers produced from various agricultural residues and their reinforcement effects in polymer nanocomposites.** *Journal of Applied Polymer Science*, [s.l.], 2018. ISSN: 10974628, DOI: 10.1002/app.46304.

SINGH, K. et al. **Adsorption mechanism of carboxymethyl cellulose onto mesoporous mustard carbon: Experimental and theoretical aspects.** *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, [s.l.], 2019. ISSN: 09277757, DOI: 10.1016/j.colsurfa.2019.123786.

SINGH NEE NIGAM, P.; PANDEY, A. **Biotechnology for agro-industrial residues utilisation: Utilisation of agro-residues.** *Biotechnology for Agro-Industrial Residues Utilisation: Utilisation of Agro-Residues.* [s.l.]: [s.n.], 2009. ISBN: 9781402099410, DOI: 10.1007/978-1-4020-9942-7.

TAMILSELVI, A. et al. **Extraction of cellulose from renewable resources and its application in leather finishing.** *Journal of Cleaner Production*, [s.l.], 2019. ISSN: 09596526, DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.04.401.

TANG, Y. et al. **Extraction of cellulose nano-crystals from old corrugated container fiber using phosphoric acid and enzymatic hydrolysis followed by sonication.** *Carbohydrate Polymers*, [s.l.], 2015. ISSN: 01448617, DOI: 10.1016/j.carbpol.2015.02.063.

TAPPI. **Alpha-, beta- and gamma-cellulose in pulp.** *Test Methods T 203 cm-99.* Atlanta:

*Technical Association of the Pulp and Paper Industry*, [s.l.], 1999.

\_\_\_\_\_. **T 222 om-02. Acid-insoluble lignin in wood and pulp.** *TAPPI test methods*, [s.l.], 2006. ISBN: 1384-6574, ISSN: 0960-8524, DOI: 10.1016/j.biortech.2006.08.008.

TARRÉS, Q. et al. **The suitability of banana leaf residue as raw material for the production of high lignin content micro/nano fibers: From residue to value-added products.** *Industrial Crops and Products*, [s.l.], 2017. ISSN: 09266690, DOI: 10.1016/j.indcrop.2017.01.021.

TAYLOR, A. M. et al. **Radial patterns of carbon isotopes in the xylem extractives and cellulose of Douglas-fir.** *Tree Physiology*, [s.l.], 2007. ISSN: 0829318X, DOI: 10.1093/treephys/27.6.921.

TODKAR, S. S., & PATIL, S. A. (2019). **Review on mechanical properties evaluation of pineapple leaf fibre (PALF) reinforced polymer composites.** *Composites Part B: Engineering*, 174, 106927. doi:10.1016/j.compositesb.2019.106927

TONOLI, G. H. D. et al. **Cellulose micro/nanofibres from Eucalyptus kraft pulp: Preparation and properties.** *Carbohydrate Polymers*, [s.l.], 2012. ISSN: 01448617, DOI: 10.1016/j.carbpol.2012.02.052.

TURBAK, A. F.; SNYDER, F. W.; SANDBERG, K. R. **Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: Properties, uses, and commercial potential.** *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.*, [s.l.], 1983.

UPADHYAY, A.; LAMA, J. P.; TAWATA, S. **Utilization of Pineapple Waste: A Review.** *Journal of Food Science and Technology Nepal*, [s.l.], 2013. ISSN: 1816-0727, DOI: 10.3126/jfstn.v6i0.8255.

USDA. **National Nutrient Database for Standard Reference, Release28.** *U.S. Department of Agriculture, Agricultural Research Service*. 2015.

VEGA-BAUDRIT, J. et al. **Synthesis and characterization of nanocellulose obtained from pineapple peel wastes.** In: *Abstracts of Papers, 255th ACS National Meeting & Exposition, New Orleans, LA, United States, March 18-22, 2018*. [s.l.]: [s.n.], 2018.

VENTURA, J. A.; COSTA, H.; CAETANO, L. C. S. **“Vitoria” pineapple: Fusariose resistant cultivar.** *Revista Brasileira de Fruticultura*, [s.l.], 2009. ISSN: 01002945.

VIANA, L. C. et al. **Nanostructured Films Produced from the Bleached Pinus sp. Kraft Pulp.** *Floresta e Ambiente*, [s.l.], 2019. ISSN: 1415-0980, DOI: 10.1590/2179-8087.019115.

VIEIRA, TÁBATA AIRES. **Estudo de tensão residual através de difração de raios X em aço carbono 1020.** Pelotas, RS, Brasil 2018.

WAHAB, R. et al. **Extractives, Holocellulose, a-Cellulose, Lignin and Ash Contents in Cultivated Tropical Bamboo.** *Current Research Journal of Biological Sciences*, [s.l.], 2013. ISSN: 2041076X, DOI: 10.19026/crjbs.5.5428.

WALI, N. **Pineapple (Ananas comosus).** *Nonvitamin and Nonmineral Nutritional Supplements*. [s.l.]: [s.n.], 2019. ISSN: 1488-8386, DOI: 10.1016/b978-0-12-812491-8.00050-3.

WANG, Y. et al. **Characterization and comparison of lignin derived from corncob residues to better understand its potential applications.** *International Journal of*

*Biological Macromolecules*, [s.l.], 2019. ISSN: 18790003, DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.05.013.

XIANG, L. et al. **Construction of efficient desalting layer on a cellulose acetate membrane by acetalized surface crosslinking treatment.** *Polymer Engineering and Science*, [s.l.], 2019. ISSN: 15482634, DOI: 10.1002/pen.25036.

XIAO, Y. et al. **Cellulose nanocrystals prepared from wheat bran: Characterization and cytotoxicity assessment.** *International Journal of Biological Macromolecules*, [s.l.], 2019. ISSN: 18790003, DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.08.160.

XU, C.; CARLSSON, D. O.; MIHRANYAN, A. **Feasibility of using DNA-immobilized nanocellulose-based immunoadsorbent for systemic lupus erythematosus plasmapheresis.** *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, [s.l.], 2016. ISSN: 18734367, DOI: 10.1016/j.colsurfb.2016.03.014.

YANG, J. Y.; ZHOU, X. S.; FANG, J. **Synthesis and characterization of temperature sensitive hemicellulose-based hydrogels.** *Carbohydrate Polymers*, [s.l.], 2011. ISSN: 01448617, DOI: 10.1016/j.carbpol.2011.05.043.

YUSOF, Y.; YAHYA, S. A.; ADAM, A. **Novel technology for sustainable pineapple leaf fibers productions.** In: *Procedia CIRP*. [s.l.]: [s.n.], 2015. ISSN: 22128271, DOI: 10.1016/j.procir.2014.07.160.

ZANINI, M. et al. **Obtaining hydrophobic aerogels of unbleached cellulose nanofibers of the species eucalyptus sp. and pinus elliottii.** *Journal of Nanomaterials*, [s.l.], 2018. ISSN: 16874129, DOI: 10.1155/2018/4646197.

ZHOU, J.; HSIEH, Y. Lo. **Nanocellulose aerogel coaxial fibers for thermal insulation.** In: *Fiber Society's Fall 2018 Technical Meeting and Conference: Advanced, Smart, and Sustainable Fibers, Materials, and Textiles*. [s.l.]: [s.n.], 2018. ISBN: 9781510879676.

ZHU, G. et al. **Dual-enhancement effect of electrostatic adsorption and chemical crosslinking for nanocellulose-based aerogels.** *Industrial Crops and Products*, [s.l.], 2019. ISSN: 09266690, DOI: 10.1016/j.indcrop.2019.111580.