

NANOCELULOSE DE ELEVADA CRISTALINIDADE EXTRAÍDA DA FIBRA DO BAGAÇO DE MANDIOCA

Ana Paula Travalini¹, Eduardo Prestes², Luis Antônio Pinheiro², Ivo Mottin Demiate¹

¹ Departamento de Engenharia de Alimentos – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Brasil

² Departamento de Engenharia de Materiais – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Brasil

RESUMO

A nanotecnologia é uma ferramenta interdisciplinar poderosa para o desenvolvimento de novos produtos, sendo que, a nanocelulose é o tema de maior destaque na atualidade. Existe um grande potencial a ser explorado em diferentes setores, tais como: produção de papel nanoestruturado, espessantes para a indústria alimentícia, estabilizantes, agentes texturizantes, produção de embalagens “eco-friendly” e, também, nas indústrias farmacêutica e automotiva. A nanocelulose pode ser isolada a partir de diversas fontes de fibras lignocelulósicas como, por exemplo, a celulose microcristalina, o pó de madeira, o bagaço da cana de açúcar, o algodão, a casca de soja, dentre outras. O bagaço de mandioca é composto por 15 a 50 %-p de fibras de celulose, as quais podem ser utilizadas para extração de nanocelulose. Na literatura, já existem estudos com este propósito, contudo, a nanocelulose obtida apresentou baixo índice de cristalinidade (inferior a 60%). Esta característica é muito importante para que o potencial de reforço mecânico não seja prejudicado. Neste sentido, o objetivo deste trabalho foi extrair nanocelulose de elevada cristalinidade a partir da fibra do bagaço de mandioca. Para se atingir este objetivo, a fibra foi branqueada com clorito de sódio e submetida à hidrólise com ácido sulfúrico [concentração de 62,4 % (m/m), temperatura de 45 °C e tempo de 120 minutos]. Posteriormente, foram realizados os procedimentos de lavagem e centrifugação, diálise em membrana de celulose (14.000 Da) até se atingir o pH neutro, ultrassonificação e armazenagem a temperatura de 4 °C. A suspensão obtida foi seca por “spray-drying” em um equipamento MSD 0.5 (Labmaq, Brasil) e o pó resultante foi caracterizado por difratometria de raios X, para determinação do índice de cristalinidade. Como referência, uma celulose microcristalina P.A. (Synth, Brasil) foi submetida às mesmas condições de hidrólise e procedimentos posteriores. O valor de cristalinidade calculado para a nanocelulose extraída da fibra do bagaço de mandioca foi de 84,1 %, o qual foi muito superior ao encontrado na literatura para este tipo de fonte de celulose. O resultado superou o obtido para a nanocelulose extraída da celulose microcristalina, que foi de 78,7 %. Desta forma, pode-se afirmar que a nanocelulose produzida neste trabalho mostrou ser muito promissora para utilização em aplicações industriais inovadoras.

Palavras-chave: nanocelulose, fibra do bagaço de mandioca, spray-drying, índice de cristalinidade.

1. INTRODUÇÃO

As matérias-primas obtidas a partir de fontes renováveis possuem grande importância devido aos aspectos de sustentabilidade e biodegradabilidade. Neste contexto, a celulose destaca-se por ser o biopolímero natural mais abundante na natureza (BHATTACHARYA et al., 2008; BRINCHI et al., 2013; MANDAL; CHAKRABARTY, 2014). Atualmente, um tema de interesse acadêmico e industrial é a extração de nanocelulose a partir de fibras lignocelulósicas como, por exemplo: o pó de madeira, o bagaço da cana de açúcar, o linter de algodão, a casca de soja, o sabugo de milho, dentre outras. A partir da definição de uma fonte de celulose e da realização de procedimentos de purificação e branqueamento, a nanocelulose pode ser extraída por hidrólise ácida. Nesta, a fibra celulósica é comumente exposta ao ácido sulfúrico em condições controladas de tempo e temperatura (TEIXEIRA et al., 2011). Como as microfibrilas de celulose são compostas por regiões cristalinas e amorfas (CASTRO-GUERRERO; GRAY, 2014), estas últimas são preferencialmente atacadas e, com isso, a celulose nanocristalina é obtida (REHMAN et al., 2014). O potencial de utilização destas nanofibras, principalmente no desenvolvimento de produtos inovadores, abrange diferentes setores, tais como: produção de papel nanoestruturado, espessantes para a indústria alimentícia, estabilizantes, agentes

Endereço para correspondência: Ana Paula Travalini. Departamento de Engenharia de Alimentos – Universidade Estadual de Ponta Grossa. Av. General Carlos Cavalcanti, 4748, Ponta Grossa - PR, 84030-900, Brasil. Telefone: +55-42-98203041. ana.travalini@yahoo.com.br

texturizantes, produção de embalagens “eco-friendly” e, também, aplicações nas indústrias farmacêutica e automotiva.

O bagaço gerado industrialmente no processo de produção de amido de mandioca é um resíduo sólido constituído por 15 a 50 %-p de fibras de celulose (TEIXEIRA et al., 2005). Devido a esta característica, este se apresenta como uma matéria-prima interessante para extração de nanocelulose (BHATTACHARYA et al., 2008; TEIXEIRA et al., 2009). Na literatura, há alguns estudos com este propósito, contudo, a nanocelulose obtida apresentou índice de cristalinidade (IC) de 39 % para Wicaksono et al. (2013) e 54 % para Teixeira et al. (2009) e Pasquini et al. (2010). Estes valores foram baixos em comparação com outras fontes de celulose como, por exemplo (ABE; YANO, 2009; ROSA et al., 2012; MORAIS et al., 2013): a casca de arroz (IC = 67 %), o tubérculo de batata (IC = 66 %), a madeira (IC = 71 %) e o linter de algodão (IC = 90%). O menor índice de cristalinidade para a nanocelulose extraída do bagaço de mandioca pode limitar o seu emprego como agente de reforço mecânico em matrizes poliméricas. Diante do exposto, o objetivo deste trabalho foi extrair nanocelulose de elevada cristalinidade a partir da fibra do bagaço de mandioca.

2. MÉTODOS

2.1. Branqueamento e isolamento da celulose

O pré-tratamento da fibra do bagaço de mandioca (FBM) foi realizado segundo Mandal e Chakrabarty (2011). A metodologia incluiu um tratamento inicial com clorito de sódio e, posteriormente, com solução de NaOH. A fibra seca e moída foi adicionada em uma solução de clorito de sódio 0,7 % (m/v) com proporção fibra/solução de 1/50 (m/v) em pH 4, o qual foi ajustado com ácido acético 5 % (v/v). Esta mistura foi mantida sob fervura por 5 horas para remoção da lignina e, posteriormente, o material filtrado, em bomba a vácuo (TE-058, Tecnal, Brasil), foi lavado com água destilada e fervido com 250 mL de sulfito de sódio 5 % (m/v) por 5 horas. Finalmente, realizou-se uma nova filtragem e lavagem com água destilada. O procedimento descrito foi realizado três vezes, com o intuito de se obter uma elevada eficiência na remoção de lignina.

Posteriormente, no tratamento com hidróxido de sódio, as fibras foram fervidas em 250 mL de uma solução com concentração de 17,5 % (m/v) por 5 horas e, após isto, filtradas com água destilada até obtenção de pH neutro. O material obtido foi seco em estufa (TE394/2, Tecnal, Brasil) a 40 °C/12 h e adicionado (em um banho de água a 80 °C por 3 h) a 50 mL de dimetilsulfóxido (DMSO). O produto final foi filtrado em bomba a vácuo, lavado com água destilada e seco a 40 °C/12 h. Desta forma, obteve-se uma fibra do bagaço de mandioca branqueada (FBMB) e com tamanho médio de 250 µm.

2.2. Hidrólise ácida

A celulose nanocristalina (CNC) foi extraída baseando-se na metodologia proposta por Bondeson et al. (2006), onde a FBMB foi submetida a uma hidrólise com ácido sulfúrico [concentração de 62,4 % (m/m), temperatura de 45 °C e tempo de reação de 120 minutos], mantendo-se uma razão fibra/ácido de 1/10 (m/v). O processo foi realizado em um agitador de hélice (RW 20, IKA, Alemanha) sob rotação de 600 a 650 rpm. Para interromper a reação, água destilada gelada foi adicionada em excesso de cinco vezes o volume inicial. A suspensão obtida foi centrifugada por 5 minutos a 9500 rpm, na temperatura de 10 °C (centrífuga ROTINA 420R, Hettich, Alemanha), e lavada com água destilada, sendo que, este procedimento foi realizado até o sobrenadante adquirir uma coloração turva. Para neutralização, a suspensão foi submetida ao processo de diálise por 72 horas, utilizando-se uma membrana de celulose regenerada (14.000 Da). Em seguida, foi realizado um tratamento de ultrassonificação (procesador ultrassônico VC 505, Sonics & Materials, EUA) por cinco minutos a 300 W, em um banho de gelo. Finalmente, a suspensão foi filtrada a vácuo e armazenada em um refrigerador a temperatura de 4 °C. Como referência, uma celulose microcristalina P.A. (CMC), com tamanho médio de 50 µm (Synth, Brasil), foi submetida aos mesmos procedimentos descritos nesta seção.

A concentração das suspensões de nanocelulose extraídas da fibra do bagaço de mandioca branqueada (CNC-FBMB) e da celulose microcristalina (CNC-CMC) foram determinadas por gravimetria, utilizando-se alíquotas de 10 mL que foram mantidas em estufa a 60 °C/12 h (TEIXEIRA et al., 2010).

2.3. Secagem por atomização “spray-drying”

A técnica de secagem de suspensões de nanocelulose por atomização “spray-drying” é considerada como a mais promissora (PENG et al., 2012) e, também, a que proporciona a obtenção de índices de cristalinidade mais elevados (PENG et al., 2013). As suspensões de CNC-CMC e CNC-FBMB foram processadas em um equipamento MSD 0.5 (Labmaq, Brasil) nas seguintes condições de operação: taxa de fluxo de ar de 0,3 m³/min, taxa de alimentação de 7 mL/min e temperatura da câmara de saída de 110 °C.

2.4. Técnicas de caracterização

Para a caracterização fibrosa da FBM e FBMB a metodologia adotada foi a seguinte: (1) Realização da análise de fibra detergente neutro (FDN), segundo Van Soest et al. (1991), para determinação da quantidade de celulose, hemicelulose e lignina; (2) Realização da análise de fibra detergente ácido (FDA), segundo a metodologia AOAC 973.18 (AOAC, 2000), para quantificação dos teores de celulose e lignina; (3) Tratamento do resíduo de FDA com solução de ácido sulfúrico 72 % (v/v), de acordo com Rattanachomsri et al. (2009), para determinação do teor de lignina.

A espectroscopia na região do infravermelho médio (FTIR) foi realizada para a CMC, FBM e FBMB. Os espectros foram obtidos em um espectrofotômetro FT-IR 8400 (Shimadzu, Japão) na região de 4000-400 cm^{-1} , utilizando-se amostras dispersas em pastilhas de KBr.

A medida do potencial zeta, para alíquotas diluídas em água destilada na proporção de 1/100 (v/v), e do tamanho de partícula, por espalhamento dinâmico de luz (DLS), foi realizada para as suspensões de CNC-CMC e CNC-FBMB em um equipamento Zetasizer Nano ZS90 (Malvern Instruments, Inglaterra). É importante destacar que, pelo fato da celulose nanocristalina possuir uma geometria acicular, os dados de tamanho de partícula foram representados pela conversão de cilindros para esferas de igual volume. Apresentando-se, então, o diâmetro médio da esfera equivalente.

O índice de cristalinidade da CMC, FBM, FBMB e do pó obtido após a secagem das suspensões de CNC-CMC e CNC-FBMB foi determinado por difratometria de raios X. Os ensaios foram realizados em um equipamento Ultima IV (Rigaku, Japão), a uma velocidade de 0,5 °/min, potência de 40 KV / 30 mA, radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$) e intervalo de ângulos 2θ de 10 a 30 °. O cálculo do índice de cristalinidade foi realizado conforme a Equação 1 (SEGAL et al., 1959).

$$IC = \left(1 - \frac{I_{(am)}}{I_{(200)}} \right) \times 100 \quad (1)$$

onde, IC é o índice de cristalinidade (%), $I_{(am)}$ é a intensidade de difração que representa somente o material amorfo ($2\theta = 18^\circ$ para celulose I e $2\theta = 16^\circ$ para celulose II) e $I_{(200)}$ é a intensidade máxima do principal pico de difração que representa o material cristalino e amorfo ($2\theta = 22,7^\circ$ para celulose I e $2\theta = 21,7^\circ$ para celulose II).

A análise termogravimétrica da CMC, FBMB e do pó obtido após a secagem das suspensões de CNC-CMC e CNC-FBMB foi realizada em um equipamento TGA-50 (Shimadzu, Japão). Esta técnica foi utilizada para detecção de alterações na estabilidade térmica da fibra celulósica, principalmente, em decorrência do procedimento de hidrólise ácida. As amostras foram aquecidas até a temperatura de 600 °C, sob uma taxa de 20 °C/min, em atmosfera de nitrogênio e vazão de 100 mL/min.

A análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da CMC, FBMB e do pó obtido após a secagem das suspensões de CNC-CMC e CNC-FBMB foi realizada em um equipamento VEGA 3 (Tescan, República Tcheca). As amostras foram recobertas com ouro e examinadas sob uma tensão de 25 kV.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Branqueamento da fibra do bagaço de mandioca

A Tabela 1 apresenta os resultados da caracterização fibrosa que foi realizada para quantificação dos teores de celulose, hemicelulose e lignina da FBM e FBMB.

Tabela 1. Caracterização fibrosa da FBM e da FBMB.

COMPONENTE (%-p)	FBM	FBMB
FDN	61,5 ± 0,53	93,8 ± 2,80
FDA	63,1 ± 0,69	94,1 ± 0,50
Celulose	51,5 ± 2,80	90,6 ± 0,75
Lignina	11,6 ± 2,11	3,6 ± 0,34

A hemicelulose foi removida no processo enzimático realizado para obtenção da fibra do bagaço de mandioca (MARENGO et al., 2013) e, por isso, a mesma não foi considerada. A ausência deste componente foi comprovada pela proximidade dos resultados de FDN e FDA. A diferença entre o total

de 100% e o valor de FDA foi correspondente ao amido residual, proteínas e umidade. Diante disto, a Tabela 1 mostra que o pré-tratamento realizado possibilitou a obtenção de uma FBMB com elevado teor de celulose.

A Figura 1 apresenta o aspecto visual da FBM e FBMB em comparação com a CMC, onde se verificou um significativo aumento da alvura da fibra pela realização do procedimento de branqueamento.

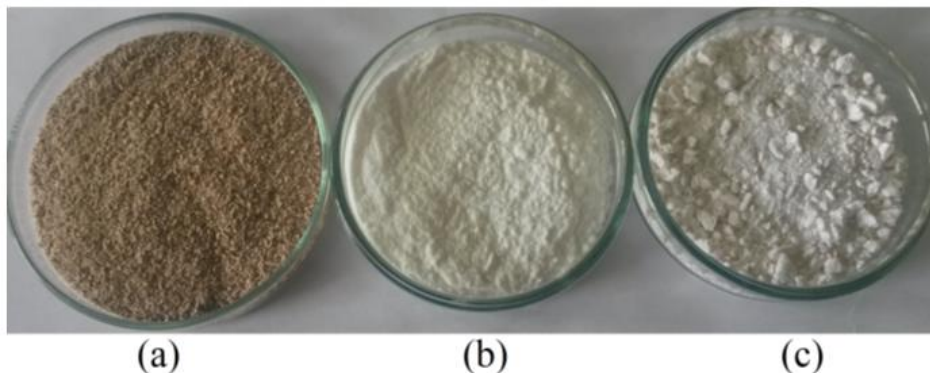


Figura 1. Aspecto visual da FBM (a), CMC (b) e FBMB (c).

A espectroscopia na região do infravermelho médio possibilitou a realização de uma avaliação das modificações químicas que ocorreram em decorrência do branqueamento da fibra do bagaço de mandioca e, também, uma comparação com a estrutura da CMC. A Figura 2 apresenta os espectros de FTIR que foram obtidos para a FBM, FBMB e CMC.

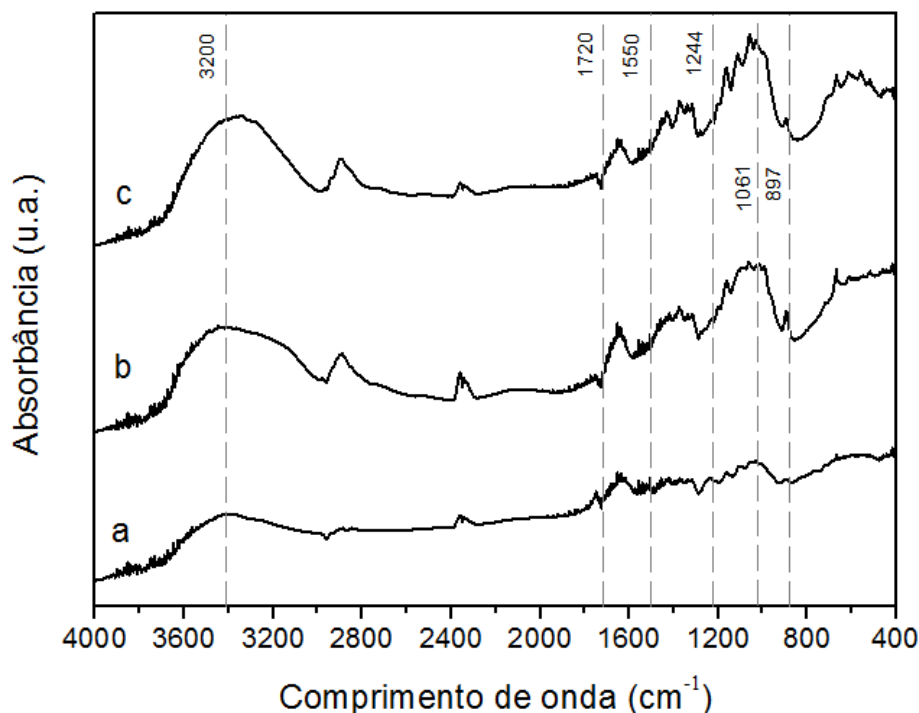


Figura 2. Espectro de FTIR da FBM (a), FBMB (b) e CMC (c).

A lignina apresenta bandas características entre 1600 e 1500 cm^{-1} , as quais estão relacionadas com as vibrações dos anéis aromáticos. A sua presença também pode ser confirmada a partir da banda em 1244 cm^{-1} , indicativa do alongamento de ligações éter (C-O-C). A Figura 2 mostra que apenas na FBM o pico característico desta banda foi observado (REHMAN et al., 2014). A banda presente entre 3500 e 3200 cm^{-1} foi referente ao estiramento OH característico da celulose, a qual foi mais evidente na FBMB e na CMC por causa da elevada concentração deste componente (MANDAL; CHAKRABARTY, 2011). Adicionalmente, nestas amostras, as bandas presentes em 897 e 1061 cm^{-1} também corresponderam à estrutura da celulose (ALEMDAR; SAIN, 2008; FLAUZINO NETO et al., 2013). A eficiência do procedimento de branqueamento com clorito de sódio foi demonstrada pela similaridade entre os espectros da FBMB e da CMC.

3.2. Extração da celulose nanocristalina

As suspensões de celulose nanocristalina CNC-FBMB e CNC-CMC, conforme mostra a Figura 3, apresentaram uma concentração de 3 g/L, a qual foi comparável aos resultados apresentados na literatura (FLAUZINO NETO et al., 2013).

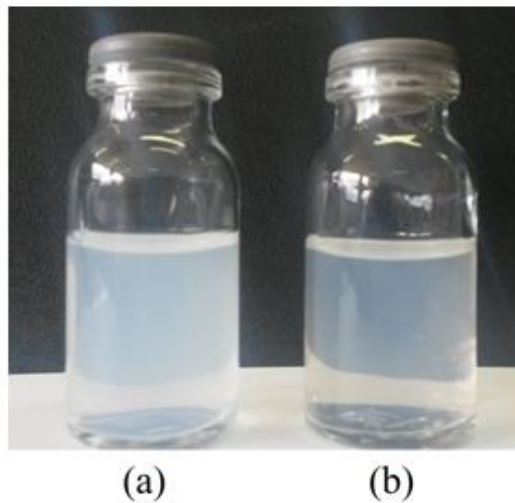


Figura 3. Suspensões de CNC-CMC (a) e CNC-FBMB (b).

O potencial zeta da suspensão de CNC-FBMB foi de $-21,0$ mV, o qual se apresentou inferior (em módulo) ao valor de $-25,9$ mV determinado para a CNC-CMC. Pode-se considerar que a suspensão é estável, sem tendência a flocular, quando o valor (em módulo) é superior a 25 mV (MIRHOSSEINI et al., 2008). Adicionalmente, a carga superficial negativa foi decorrente da esterificação com grupamentos sulfato, um efeito do processo de hidrólise com ácido sulfúrico. A distribuição de tamanho de partículas das suspensões, determinada pela técnica de DLS, é apresentada na Figura 4.

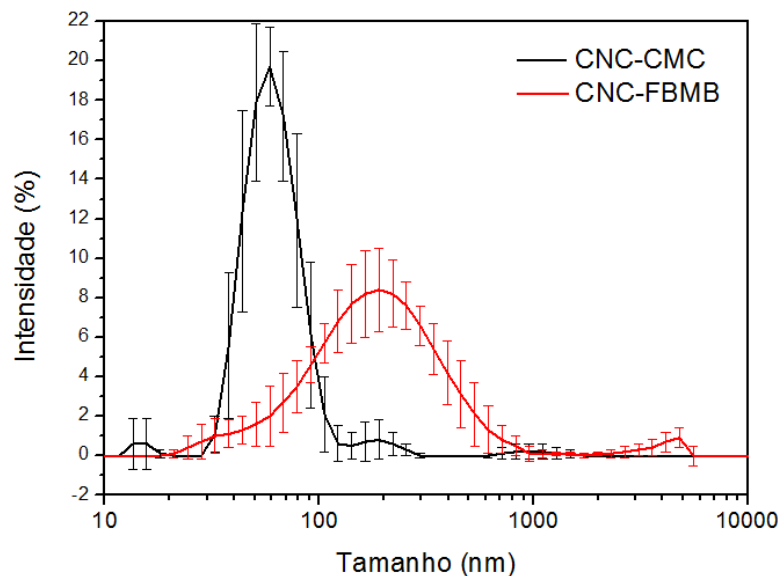


Figura 4. Distribuição de tamanho de partículas contadas de nanocristais de celulose para as suspensões de CNC-CMC e CNC-FBMB.

A suspensão de CNC-CMC apresentou média a $55,7$ nm (97,8 % das contagens) e, para a CNC-FBMB, foi verificada uma média a 199 nm (86,9 % das contagens). Como as condições da hidrólise ácida foram similares para as duas matérias-primas consideradas neste trabalho, o principal fator que influenciou os resultados obtidos foi o tamanho de partícula inicial de $250 \mu\text{m}$ da FBMB (cinco vezes superior ao da CMC).

O valor de potencial zeta inferior para a CNC-FBMB (indicativo de um menor grau de sulfatação da nanocelulose) também pode ser relacionado ao efeito do maior tamanho de partícula da FBMB, o qual dificultou o ataque do ácido no processo de hidrólise.

3.3. Índice de cristalinidade

A Figura 5 apresenta o difratograma de raios X para a FBM, FBMB, CNC-FBMB, CMC e CNC-CMC.

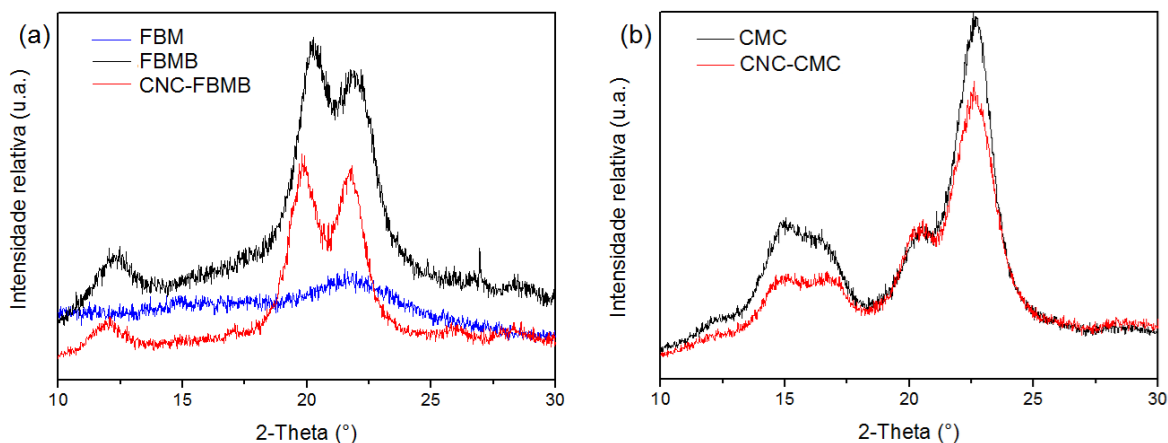


Figura 5. Difratograma de raios X para a FBM, FBMB, CNC-FBMB (a), CMC e CNC-CMC (b).

A FBM apresentou os picos de difração característicos da celulose tipo I e, após o tratamento de branqueamento, verificou-se que a FBMB e a CNC-FBMB apresentaram a estrutura da celulose tipo II. Esta mudança foi relacionada à elevada concentração do hidróxido de sódio utilizado no pré-tratamento (ABDUL KHALIL et al., 2012; UTO et al., 2013). Para a CMC e a CNC-CMC, a estrutura cristalina foi predominantemente constituída por celulose tipo I. A existência de um duplete na intensidade do pico principal também indicou a presença da celulose tipo II (MÓRAN et al., 2008). A Tabela 2 apresenta os índices de cristalinidade das fibras celulósicas, calculados conforme a Equação 1 (SEGAL et al., 1959).

Tabela 2. Índice de cristalinidade das fibras celulósicas.

FIBRA CELULÓSICA	IC (%)
FBM	49,3
FBMB	74,2
CMC	81,0
CNC-CMC	78,7
CNC-FBMB	84,1

O branqueamento proporcionou um aumento do índice de cristalinidade da fibra do bagaço de mandioca de 49,3 para 74,2 %, sendo que, não foi possível afirmar se a mudança na estrutura cristalina influenciou este resultado. Na literatura, um estudo realizado por Ouajai e Shanks (2005), mostrou que para uma concentração de NaOH de 20 % (m/v) a transformação de celulose tipo I para o tipo II foi acompanhada de uma redução da cristalinidade.

Conforme a Figura 5 (a), o difratograma da CNC-FBMB apresentou uma intensidade relativa inferior para o pico principal de difração em comparação com a FBMB. No entanto, o índice de cristalinidade da CNC-FBMB foi superior devido a menor porcentagem de fase amorfa. Na Figura 5 (b), verificou-se somente uma redução da intensidade dos picos de difração para a CNC-CMC, o que pode ser relacionado a uma degradação parcial da fase cristalina durante o processo de hidrólise ácida. Como consequência disto, o IC da CNC-CMC foi inferior ao da CMC (Tabela 2).

O índice de cristalinidade de 84,1 % da CNC-FBMB foi muito promissor e pode ser comparado às melhores referências como, por exemplo, a nanocelulose (extraída do linter de algodão) produzida no trabalho de Morais et al. (2013), a qual apresentou um IC de 90 %. Adicionalmente, na literatura consultada, não foram encontrados estudos onde a extração de celulose nanocristalina a partir do bagaço de mandioca possibilitou a obtenção de um índice de cristalinidade elevado. Wicaksono et al. (2013) utilizou uma fibra do bagaço de mandioca com IC de 14,5 %, a qual foi submetida aos tratamentos alcalino, com solução de hidróxido de potássio 4 % (m/v) e temperatura de 80 °C por 60 minutos, e de branqueamento, com solução de clorito de sódio 5 % (m/v) e temperatura de 70 °C por 60 minutos. O tratamento alcalino foi realizado antes e após o procedimento de branqueamento e o índice de cristalinidade para a fibra branqueada não foi apresentado. Após a hidrólise com ácido sulfúrico [concentração de 64 % (m/m), temperatura de 60 °C e tempo de 60 minutos] o valor de IC determinado para a celulose nanocristalina foi de 39,4 %. Em Teixeira et al. (2009), o IC da fibra do bagaço de mandioca foi de 43,7 % e nenhum pré-tratamento de purificação e/ou branqueamento foi realizado antes da hidrólise com ácido sulfúrico [concentração de 64 % (m/m), temperatura de 60 °C e

tempo de 40 minutos]. Neste caso, o IC obtido para a celulose nanocristalina foi de 54,1 %. Neste estudo, uma justificativa apresentada para este resultado foi a permanência de domínios celulósicos amorfos. O que foi coerente com a análise por microscopia eletrônica de transmissão, a qual indicou que o produto final foi uma celulose fibrilada com diâmetro em escala nanométrica. Com base nos dois estudos que foram descritos, pode-se afirmar que o primeiro (WICAKSONO et al., 2013) foi limitado pelo baixo índice de cristalinidade inicial da fibra do bagaço de mandioca e, o segundo (TEIXEIRA et al., 2009), desacertou ao realizar a hidrólise ácida para uma fibra que não foi submetida aos procedimentos de purificação e branqueamento.

No presente trabalho, pode-se afirmar que os principais fatores que contribuíram para obtenção de um elevado índice de cristalinidade foram: a realização do procedimento de branqueamento com clorito de sódio em triplicata, a definição de uma temperatura mais adequada para o processo de hidrólise (temperaturas próximas a 60 °C dificultam o controle da reação e favorecem a degradação da fibra celulósica) e a utilização da técnica de secagem da suspensão de nanocelulose por atomização “spray-drying”.

3.4. Estabilidade térmica

A Figura 6 apresenta a curva de perda de massa e taxa de perda de massa para a CMC, CNC-CMC, FBMB e CNC-FBMB.

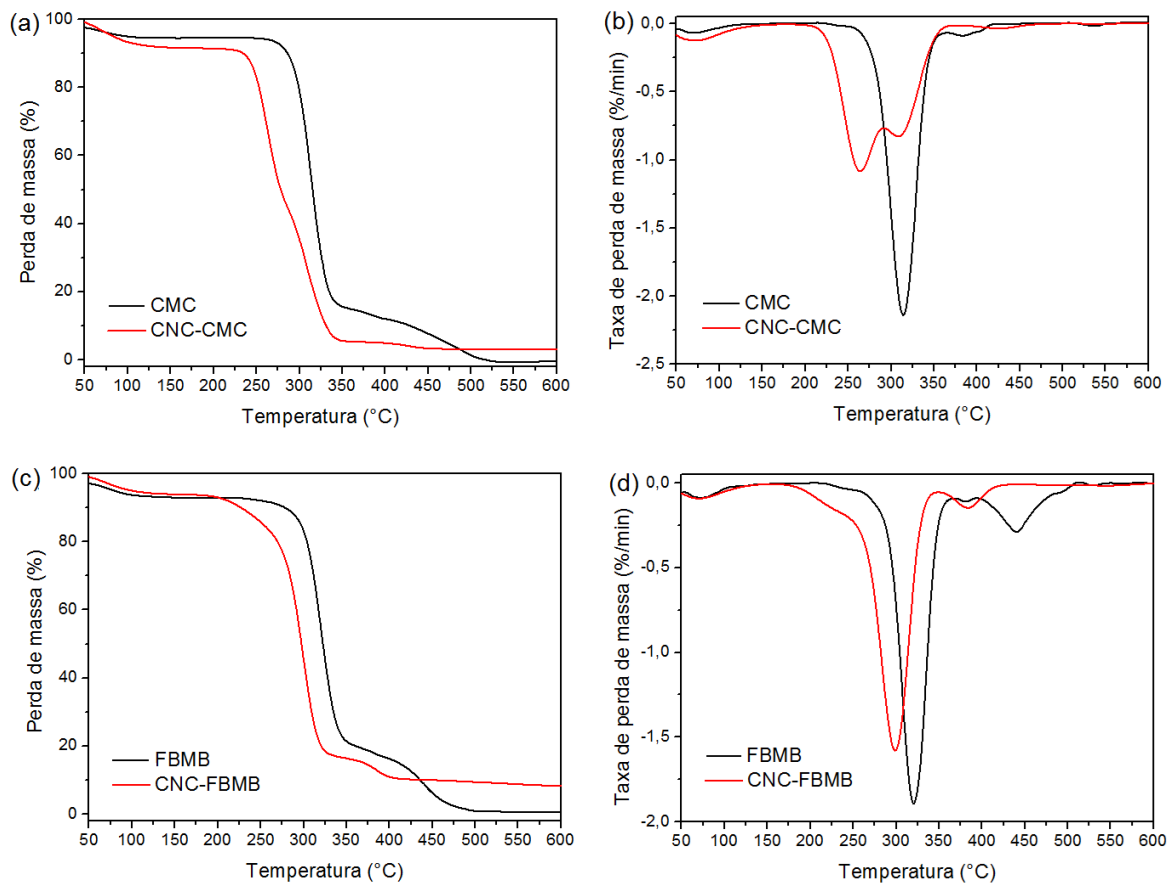


Figura 6. Perda de massa e taxa de perda de massa para a CMC, CNC-CMC, FBMB e CNC-FBMB.

A curva de taxa de perda de massa para a FBMB, conforme a Figura 6 (d), indicou a ocorrência de três principais eventos: (1) Evaporação de água até a temperatura de 100 °C; (2) Degradação térmica da celulose, com taxa máxima na faixa de 300 a 325 °C; (3) Degradação de resíduos carbonáceos, para temperaturas acima de 400 °C (OUAJAI; SHANKS, 2005). Para a CNC-FBMB, em comparação com a FBMB, verificou-se uma redução da temperatura de taxa máxima de degradação da celulose de 320 para 290 °C, mantendo-se o perfil de um único evento principal e bem definido. A diminuição da estabilidade térmica foi ocasionada pela presença de grupos sulfato na superfície da celulose nanocristalina, os quais catalisam a sua degradação.

Na Figura 6 (b), uma redução considerável da estabilidade térmica foi verificada para a CNC-CMC em comparação com a CMC e, além disso, a degradação ocorreu em dois eventos. O primeiro, com taxa máxima a 260 °C e, o segundo, a 315 °C. Para este último, a temperatura da taxa máxima foi muito próxima a da CMC. Este comportamento indicou uma diferença no grau de sulfatação dos

nanocristais. Portanto, durante o processo de hidrólise, um grupo de celulose foi altamente atacado e outro praticamente não sofreu sulfatação (ROMAN; WINTER, 2004).

De acordo com a literatura (OUAJAI; SHANKS, 2005; ABDUL KALIL et al., 2012; ROSA et al., 2012; WANG et al., 2014), a celulose tipo II apresenta uma maior estabilidade térmica em comparação com a do tipo I. Como a FBMB e a CNC-FBMB apresentaram a estrutura cristalina da celulose tipo II, conforme a Figura 5 (a), este foi um aspecto que possivelmente influenciou os resultados obtidos para estas fibras. Apesar disto, como a temperatura de início de degradação da CNC-FBMB (175 °C) foi inferior a da CNC-CMC (210 °C), pode-se afirmar que esta última foi a que apresentou maior estabilidade térmica.

3.5. Análise por microscopia

A Figura 7 apresenta as imagens de MEV da CMC, FBMB e do pó obtido após a secagem das suspensões de CNC-CMC e CNC-FBMB.

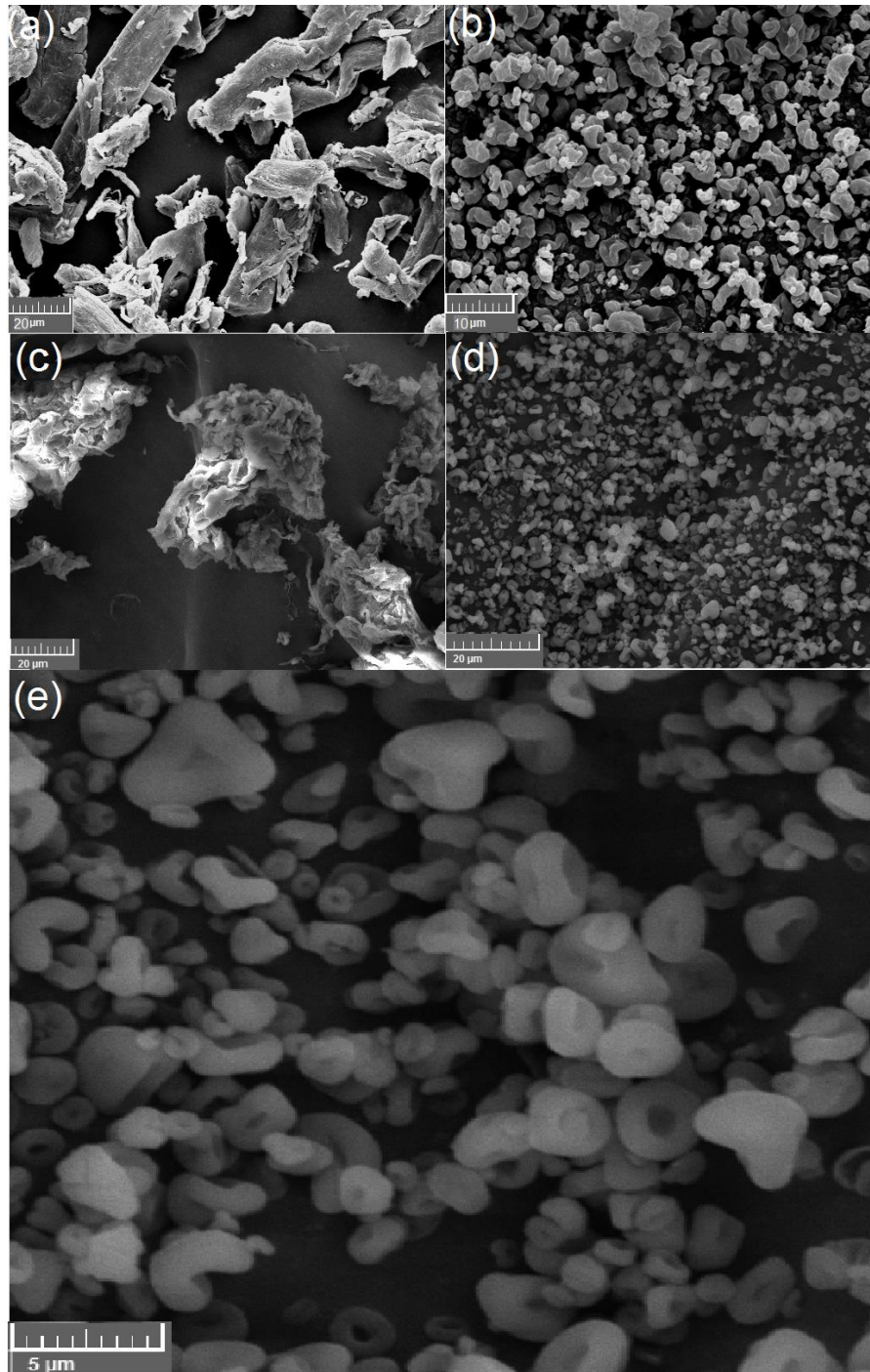


Figura 7. Imagem de MEV da CMC 500x (a), CNC-CMC 1200x (b), FBMB 1000x (c), CNC-FBMB 1500x (d) e CNC-FBMB 4800x (e).

O pó obtido no processo de “spray-drying” apresentou uma morfologia esférica, tanto para a CNC-CMC como para a CNC-FBMB. Nesta técnica de secagem, a suspensão de nanocelulose é pulverizada no interior de uma câmara submetida a uma corrente controlada de ar quente e, desta forma, a água é evaporada. Como as fibras de celulose nanocristalina possuem um comprimento inferior ao diâmetro da gota formada no processo de atomização, o efeito da tensão superficial faz com que ocorra a formação de aglomerados esféricos (PENG et al., 2012). Os estudos sobre a secagem de suspensões de nanocelulose por “spray-drying” se encontram em um estágio inicial e ainda há muito a ser explorado como, por exemplo, o uso de surfactantes, a otimização dos parâmetros de processo e a própria configuração do equipamento (tipo de bico e sentido do fluxo de gás em relação ao líquido pulverizado).

4. CONCLUSÕES

O pré-tratamento da fibra do bagaço de mandioca com clorito de sódio e, posteriormente, com solução de NaOH 17,5 % (m/v) possibilitou a obtenção de uma fibra branqueada com teor de celulose de aproximadamente 90 %-p e índice de cristalinidade de 74,2 %. Como consequência da elevada concentração de NaOH que foi utilizada neste procedimento inicial, ocorreu uma mudança na estrutura cristalina de celulose tipo I para o tipo II.

A suspensão aquosa de nanocelulose extraída da fibra branqueada do bagaço de mandioca por hidrólise ácida foi submetida ao processo de “spray-drying” e o pó obtido apresentou um índice de cristalinidade de 84,1 %, o qual foi muito superior ao encontrado na literatura para este tipo de fonte de celulose. O resultado foi tão expressivo que superou até o obtido para a nanocelulose extraída da celulose microcristalina, utilizada como referência, que foi de 78,7 %. Diante disto, pode-se afirmar que a nanocelulose produzida neste trabalho mostrou ser muito promissora para utilização em aplicações industriais inovadoras, principalmente, como agente de reforço em nanocompósitos de matriz polimérica.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio da CAPES e dos Programas de Pós-graduação da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG) em Ciência e Tecnologia de Alimentos (PPGCTA), Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM) e Ciências Farmacêuticas (PPGCF). Adicionalmente, à Dra. Morsyleide de Freitas Rosa pelos esclarecimentos sobre o procedimento de hidrólise ácida. Os autores I.M.D. e L.A.P. são bolsistas Produtividade em Pesquisa e agradecem ao CNPq.

REFERÊNCIAS

1. ABDUL KHALIL, H.; BHAT, A.; IREANA YUSRA, A. Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: a review. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 2, p. 963-979, 2012.
2. ABE, K.; YANO, H. Comparison of the characteristics of cellulose microfibril aggregates of wood, rice straw and potato tuber. **Cellulose**, v. 16, n. 6, p. 1017-1023, 2009.
3. ALEMDAR, A.; SAIN, M. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues - Wheat straw and soy hulls. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 6, p. 1664-1671, 2008.
4. AOAC. Animal Feed. In. **Official Methods of Analysis**, 2000.
5. BHATTACHARYA, D.; GERMINARIO, L. T.; WINTER, W. T. Isolation, preparation and characterization of cellulose microfibers obtained from bagasse. **Carbohydrate Polymers**, v. 73, n. 3, p. 371-377, 2008.
6. BONDESON, D.; MATHEW, A.; OKSMAN, K. Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis. **Cellulose**, v. 13, n. 2, p. 171-180, 2006.
7. BRINCHI, L.; COTANA, F.; FORTUNATI, E.; KENNY, J. M. Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: technology and applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 94, n. 1, p. 154-169, 2013.
8. CASTRO-GUERRERO, C. F.; GRAY, D. G. Chiral nematic phase formation by aqueous suspensions of cellulose nanocrystals prepared by oxidation with ammonium persulfate. **Cellulose**, p. 1-11, 2014.
9. FLAUZINO NETO, W. P.; SILVÉRIO, H. A.; DANTAS, N. O.; PASQUINI, D. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue - Soy hulls. **Industrial Crops and Products**, v. 42, p. 480-488, 2013.
10. MANDAL, A.; CHAKRABARTY, D. Isolation of nanocellulose from waste sugarcane bagasse (SCB) and its characterization. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 3, p. 1291-1299, 2011.

11. MANDAL, A.; CHAKRABARTY, D. Studies on the mechanical, thermal, morphological and barrier properties of nanocomposites based on poly(vinyl alcohol) and nanocellulose from sugarcane bagasse. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 2, p. 462-473, 2014.
12. MARENGO, V. A.; VERCELHEZE, A. E. S.; MALI, S. Compósitos biodegradáveis de amido de mandioca e resíduos da agroindústria. **Química Nova**, v. 36, n. 5, p. 680-685, 2013.
13. MIRHOSSEINI, H.; TAN, C.P.; HAMID, N.S.A.; YUSOF, S. Effect of Arabic gum, xanthan gum and orange oil contents on zeta-potential, conductivity, stability, size index and pH of orange beverage emulsion. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 315, n.1-3, p.4756, 2008.
14. MORAIS, J. P. S.; ROSA, M. D. F.; NASCIMENTO, L. D.; DO NASCIMENTO, D. M.; CASSALES, A. R. Extraction and characterization of nanocellulose structures from raw cotton linter. **Carbohydrate Polymers**, v. 91, n. 1, p. 229-235, 2013.
15. MORÁN, J. I.; ALVAREZ, V. A.; CYRAS, V. P.; VÁZQUEZ, A. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. **Cellulose**, v. 15, n. 1, p. 149-159, 2008.
16. OUAJAI, S.; SHANKS, R. Composition, structure and thermal degradation of hemp cellulose after chemical treatments. **Polymer Degradation and Stability**, v. 89, n. 2, p. 327-335, 2005.
17. PASQUINI, D.; TEIXEIRA, E. D. M.; CURVELO, A. A. D. S.; BELGACEM, M. N.; DUFRESNE, A. Extraction of cellulose whiskers from cassava bagasse and their applications as reinforcing agent in natural rubber. **Industrial Crops and Products**, v. 32, n. 3, p. 486-490, 2010.
18. PENG, Y.; HAN, Y.; GARDNER, D. J. Spray-drying cellulose nanofibrils: effect of drying process parameters on particle morphology and size distribution. **Wood and Fiber Science**, v. 44, n. 4, p. 448-461, 2012.
19. PENG, Y.; GARDNER, D. J.; HAN, Y.; KIZILTAS, A.; CAI, Z.; TSHABALALA, M. A. Influence of drying method on the material properties of nanocellulose I: thermostability and crystallinity. **Cellulose**, v. 20, n. 5, p. 2379-2392, 2013.
20. RATTANACHOMSRI, U.; TANAPONGPIPAT, S.; EURWILAICHITR, L.; CHAMPREDA, V. Simultaneous non-thermal saccharification of cassava pulp by multi-enzyme activity and ethanol fermentation by *Candida tropicalis*. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 107, n. 5, p. 488-493, 2009.
21. REHMAN, N.; DE MIRANDA, M. I. G.; ROSA, S. M.; PIMENTEL, D. M.; NACHTIGALL, S. M.; BICA, C. I. Cellulose and Nanocellulose from Maize Straw: An Insight on the Crystal Properties. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 22, n. 2, p. 252-259, 2014.
22. ROMAN, M.; WINTER, W. T. Effect of sulfate groups from sulfuric acid hydrolysis on the thermal degradation behavior of bacterial cellulose. **Biomacromolecules**, v. 5, n. 5, p. 1671-1677, 2004.
23. ROSA, S. M.; REHMAN, N.; DE MIRANDA, M. I. G.; NACHTIGALL, S. M.; BICA, C. I. Chlorine-free extraction of cellulose from rice husk and whisker isolation. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 2, p. 1131-1138, 2012.
24. SEGAL, L.; CREELY, J.J.; MARTIN, A.E.; CONRAD, C.M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-Ray diffractometer. **Textile Research Journal**, v. 29, p. 786-794, 1959.
25. TEIXEIRA, E. D. M.; BONDANCIA, T. J.; TEODORO, K. B. R.; CORRÊA, A. C.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. C. Sugarcane bagasse whiskers: Extraction and characterizations. **Industrial Crops and Products**, v. 33, n. 1, p. 63-66, 2011.
26. TEIXEIRA, E. D. M.; CORRÊA, A. C.; MANZOLI, A.; LEITE, F. L.; OLIVEIRA, C. R.; MATTOSO, L. H. C. Cellulose nanofibers from white and naturally colored cotton fibers. **Cellulose**, v. 17, n. 3, p. 595-606, 2010.
27. TEIXEIRA, E. D. M.; PASQUINI, D.; CURVELO, A. A. S.; CORRADINI, E.; BELGACEM, M. N.; DUFRESNE, A. Cassava bagasse cellulose nanofibrils reinforced thermoplastic cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 78, n. 3, p. 422-431, 2009.
28. TEIXEIRA, E. M.; RÓZ, D.; LUZIA, A.; DE CARVALHO, A. J. F.; DA SILVA CURVELO, A. A. Preparation and characterisation of thermoplastic starches from cassava starch, cassava root and cassava bagasse. **Macromolecular Symposia**, p.266-275, 2005.
29. UTO, T.; HOSOYA, T.; HAYASHI, S.; YUI, T. Partial crystalline transformation of solvated cellulose IIII crystals, reproduced by theoretical calculations. **Cellulose**, v. 20, n. 2, p. 605-612, 2013.
30. VAN SOEST, P. J.; ROBERTSON, J. B.; LEWIS, B. A. Symposium: Carbohydrate methodology, metabolism, and nutritional implications in dairy cattle. **Journal of Dairy Science**, v. 74, n. 10, p. 3583-3597, 1991.
31. WANG, H.; LI, D.; YANO, H.; ABE, K. Preparation of tough cellulose II nanofibers with high thermal stability from wood. **Cellulose**, v. 21, n. 3, p. 1505-1515, 2014.
32. WICAKSONO, R.; SYAMSU, K.; YULIASIH, I.; NASIR, M. Cellulose nanofibers from cassava bagasse: Characterization and application on tapioca-film. **Chemistry and Materials Research**, v. 3, n. 13, p. 79-87, 2013.