

ISSN 2175-8395

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária  
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

**REDE DE NANOTECNOLOGIA APLICADA AO AGRONEGÓCIO**

**ANAIS DO VI WORKSHOP – 2012**

Maria Alice Martins  
Morsyleide de Freitas Rosa  
Men de Sá Moreira de Souza Filho  
Nicodemos Moreira dos Santos Junior  
Odílio Benedito Garrido de Assis  
Caue Ribeiro  
Luiz Henrique Capparelli Mattoso

**Editores**

Fortaleza, CE  
2012

**Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:**

**Embrapa Instrumentação**  
Rua XV de Novembro, 1452,  
CEP 13560-970 – São Carlos, SP  
Fone: (16) 2107-2800  
Fax: (16) 2107-2902  
<http://www.cnpdia.embrapa.br>  
E-mail: [sac@cnpdia.embrapa.br](mailto:sac@cnpdia.embrapa.br)

**Embrapa Agroindústria Tropical**  
Rua Dra. Sara Mesquita, 2270,  
CEP 60511-110 – Fortaleza, CE  
Fone: (85) 3391-7100  
Fax: (85) 3391-7109  
<http://www.cnpat.embrapa.br>  
E-mail: [sac@cnpat.embrapa.br](mailto:sac@cnpat.embrapa.br)

**Comitê de Publicações da Embrapa Instrumentação**  
Presidente: João de Mendonça Naime  
Membros: Débora Marcondes Bastos Pereira Milori, Washington Luiz de Barros Melo, Sandra Protter Gouvêa, Valéria de Fátima Cardoso.  
Membro suplente: Paulo Sérgio de Paula Herrmann Júnior

**Comitê de Publicações da Embrapa Agroindústria Tropical**  
Presidente: Antonio Teixeira Cavalcanti Júnior  
Secretário-Executivo: Marcos Antonio Nakayama  
Membros: Diva Correia, Marlon Vagner Valentim Martins, Arthur Cláudio Rodrigues de Souza, Ana Cristina Portugal Pinto de Carvalho, Adriano Lincoln Albuquerque Mattos e Carlos Farley Herbster Moura

Supervisor editorial: Dr. Victor Bertucci Neto  
Capa: Mônica Ferreira Laurito, Pedro Hernandes Campaner  
Imagens da capa:

Imagem de MEV-FEG de Titanato de potássio – Henrique Aparecido de Jesus Loures Mourão, Viviane Soares  
Imagem de MEV de Eletrodeposição de cobre – Luiza Maria da Silva Nunes, Viviane Soares  
Imagem de MEV de Colmo do sorgo – Fabrício Heitor Martelli, Bianca Lovezutti Gomes, Viviane Soares  
Imagem de MEV-FEG de HPMC com nanopartícula de quitosana – Marcos Vinicius Lorevice, Márcia Regina de Moura Aouada, Viviane Soares  
Imagem de MEV-FEG de Vanadato de sódio – Waldir Avansi Junior  
Imagem de MEV de Fibra de pupunha – Maria Alice Martins, Viviane Soares

1ª edição

1ª impressão (2012): tiragem 300

**Todos os direitos reservados.**

A reprodução não-autorizada desta publicação, no todo ou em parte, constitui violação dos direitos autorais (Lei nº. 9.610).

**CIP-Brasil. Catalogação na publicação.  
Embrapa Instrumentação**

---

Anais do VI Workshop da rede de nanotecnologia aplicada ao agronegócio 2012 – São Carlos: Embrapa Instrumentação; Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 2012.

Irregular  
ISSN: 2175-8395

1. Nanotecnologia – Evento. I. Martins, Maria Alice. II. Rosa. Morsyleide de Freitas. III. Souza Filho, Men de Sá Moreira de. IV. Santos Junior, Nicodemos Moreira dos. V. Assis, Odílio Benedito Garrido de. VI. Ribeiro, Caue. VII. Mattoso, Luiz Henrique Capparelli. VIII. Embrapa Instrumentação. IX. Embrapa Agroindústria Tropical.



## NANOFIBRAS DE CELULOSE OBTIDAS A PARTIR DO BAGAÇO DE MANDIOCA

E. de M. Teixeira<sup>1</sup>, T. J. Bondância<sup>2</sup>, A. C. Corrêa<sup>1</sup>, Campos, A.<sup>1</sup>, A. A. da S. Curvelo<sup>3</sup>, D. Pasquini<sup>4</sup>,  
J. M. Marconcini<sup>1</sup>, L. H. C. Mattoso<sup>1(\*)</sup>

<sup>1</sup> Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação – São Carlos, SP, Brasil, email de contato: [mattoso@cnpdia.embrapa.br](mailto:mattoso@cnpdia.embrapa.br)

<sup>2</sup> Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos, SP, Brasil

<sup>3</sup> Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo (IQSC), São Carlos, SP, Brasil

<sup>4</sup> Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia (UFU), Uberlândia, MG, Brasil

Projeto Componente: PC4

Plano de Ação: PA2

### Resumo

Este trabalho contemplou o estudo da obtenção de nanofibras cuja fonte de celulose foi um agro resíduo oriundo do beneficiamento do amido de mandioca conhecido como bagaço. O mesmo apresenta fibras e amido residual. Foram comparadas as propriedades de morfologia, cristalinidade e estabilidade térmica das nanofibras oriundas diretamente desse bagaço e das nanofibras resultantes após a hidrólise o bagaço pré tratado com solução de peróxido de hidrogênio alcalina. Os resultados indicaram que o pré tratamento no bagaço levou a uma maior efetividade da hidrólise ácida, gerando-se nanofibras mais cristalinas, porém de menor estabilidade térmica. As diferenças dimensionais não foram significativas.

Palavras-chave: nanocelulose, bagaço de mandioca, hidrólise ácida

### Introdução

Atualmente, o uso da biomassa vegetal como fonte de obtenção de novos materiais tem despertado o interesse da comunidade científica atraídos pelas características de renovabilidade, baixo custo e alto desempenho [1,2]. Nesse contexto, a celulose oriunda de fontes vegetais extraída em nano dimensões via processo de hidrólise ácida, resulta em nanoestruturas rígidas, de alta área superficial e cristalinidade [2]. É, portanto, um interessante material com potencial de aplicação como elemento de reforço em matrizes poliméricas. Resíduos de agro indústrias têm sido empregados como fonte de nano estrutura celulósicas. Como exemplo, citam-se fontes tais como resíduos da bananeira [3,4], palha de trigo [5], casca de coco verde [6,7], caroço de manga [8,9] e bagaços de cana de açúcar [10-12,] e de mandioca [13]. A mandioca (*Manihot esculenta*) é uma cultura de grande produtividade no Brasil e seus produtos são processados principalmente na indústria alimentícia para a obtenção de amidos. O bagaço de mandioca é um sub produto da produção

industrial de amido de mandioca e é composto por grande quantidade de água, amido residual e fibras celulósicas (15 a 50%, base seca) [14]. A presença destas fibras sugere a possibilidade destas atuarem como fonte para a obtenção de nanocelulose. Teixeira et al. (2009) [13] obtiveram nanoestruturas de celulose diretamente do bagaço de mandioca via hidrólise ácida. Entretanto a baixa cristalinidade destas revelaram que a hidrólise não foi completa.

O objetivo deste trabalho foi isolar e caracterizar nanoestruturas de celulose a partir do bagaço de mandioca submetido ao tratamento químico com solução de peróxido de hidrogênio alcalino e compará-las com as nanoestruturas obtidas diretamente do BM sem nenhum tratamento. Caracterizações morfológicas, de cristalinidade e estabilidade térmica em atmosfera oxidativa foram performadas.

### Materiais e métodos

Bagaço de mandioca (BM) contendo aproximadamente 17,5% de fibras foi fornecido pela

Corn Products do Brazil. Este foi tratado com solução alcalina de peróxido de hidrogênio a 50°C por 30 min. Em seguida ele foi lavado abundantemente com água até pH neutro e seco a 50°C até peso constante (BMT). Para a obtenção das nanofibras, denominadas de NBM e NBMT, cerca de 10g de BM ou BMT foram colocados em contato com 200 mL de solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (6,5M) previamente aquecida a 60°C durante 40 min. Após esta etapa, a reação foi interrompida com a adição de água gelada e o material resultante foi centrifugado, dialisado até pH neutro e submetido ao tratamento ultrassônico por 5 min. As nanofibras foram caracterizadas quanto à morfologia e dimensões via microscopia eletrônica de transmissão (MET), índice de cristalinidade (I<sub>c</sub>) por difração de raios x (DRX) e quanto à estabilidade térmica em atmosfera oxidante através de análises por Termogravimetria (TG).

## Resultados e discussão

O aspecto físico do bagaço antes e após o branqueamento (não mostrado aqui) indica a efetividade do tratamento com a solução de peróxido de hidrogênio alcalina. BM apresentava uma coloração original amarronzada enquanto BMT apresentou uma coloração esbranquiçada. Um aumento do índice de cristalinidade (I<sub>c</sub>), como mostra a Tabela 1 também reforça esta proposição.

Tabela 1. Características dimensionais, índice de cristalinidade (I<sub>c</sub>) e temperatura inicial de degradação térmica (T<sub>id</sub>) das amostras.

Amostra	Comprimento (nm)	Diâmetro (nm)	I <sub>c</sub> (%)	T <sub>id</sub> (°C)
BM	xxx	xxx	44	280
BMT	xxx	xxx	60	250
NBM	360-1700	2-11	54	220
NBMT	600-1210	5-15	72	200

A morfologia das nanofibras e seus difratogramas de raios x são apresentados na Fig.1. Os dados extraídos dessas análises são mostrados na Tabela 1.

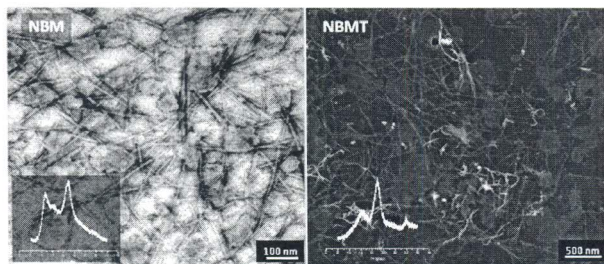


Fig.1. Micrografia de MET das nanofibras e seus respectivos difratogramas de raios x.

Ambas as nanofibras resultantes apresentaram o aspecto acicular, porém não completamente retilíneas. Analisando-se os dados da Tabela 1, nota-se que elas apresentaram dimensões similares e maior cristalinidade com relação ao seu material de origem. Entretanto, a amostra NBMT apresentou maior cristalinidade do que NBM indicando que a hidrólise no bagaço branqueado foi mais efetiva. A Fig. 2 apresenta as curvas TG.

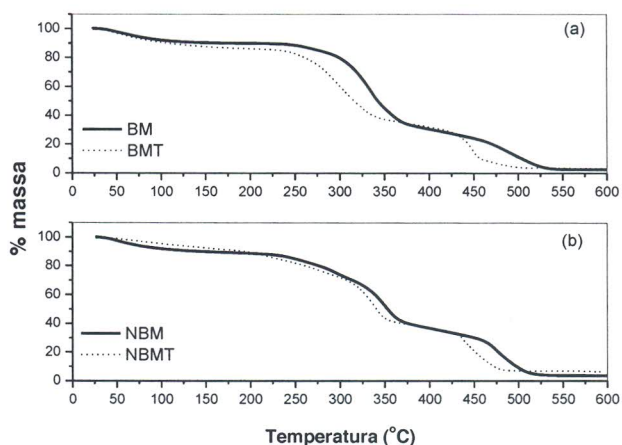


Fig. 2. Curvas TG pra (a) bagaço de mandioca original e tratado; (b) nanofibras desses bagaços. Atmosfera: ar sintético.

Nota-se que o branqueamento inferido diminui a estabilidade térmica com relação ao material não tratado (ver Tabela 1). As nanofibras, como esperado, apresentam menor estabilidade térmica do que seus materiais de origem devido à presença dos grupos sulfatos que catalisam reações de hidrólise da celulose. Com a maior efetividade da hidrólise na amostra BMT, sua respectiva nanofibra possivelmente apresenta um teor maior desses grupos sulfatos. Logo comparando-a com a amostra NBM, NBMT foi mais susceptível à termo degradação.

## Conclusões

O pré tratamento do bagaço de mandioca com solução de peróxido de hidrogênio alcalina, favoreceu a hidrólise ácida das cadeia amorfas de celulose gerando-se nanofibras de maior cristalinidade, porém de menor estabilidade térmica que as nanofibras obtidas diretamente do bagaço de mandioca. As características dimensionais das nanofibras foram similares.

## Agradecimentos

CNPq (Processo N°. 152077/2010-3, FINEP, CAPES, EMBRAPA.

---

## Referências

---

1. M. A.; Hubbe; O.J. Rojas; L. A. Lucia; M. Sain *Bioresources*. 2008, **3**, 929.
2. S. J Eichhorn.; A. Dufresne; M. Aranguren; N. E. Marcovich; J. R. Capadona; S. J. Rowan; C. Weder; W. Thielemans; M. Roman; S. Renneckar; W. Gindl; S. Veigel; J. Keckes; H. Yaho; K. Abe; M. Nogi; , A. N. Nakagaito; A. Mangalam; J. Simonsen; A.S. Benight; A. Bismarck; L. A. Berglund; T. Peijs *J Mater Sci*. 2009, **45**, 1.
3. R. Zuluaga; J.L. Putaux; A. Restrepo; I. Mondragon; P. Gañán *Cellul*. 2007, **14**, 585.
4. Monografia: A. L. S. Pereira, Monografia, Universidade Federal do Ceará, 2010.
5. A. Alemdar ; M. Sain *Bioresour Technol*. 2008, **99**,1664.
6. M. F. Rosa; E. S. Medeiros; J. A. Malmonge; K. S. Gregorski; D. F. Wood; L. H. C. Mattoso; G. Glenn; W. J. Orts; S. H. Imam *Carbohydr. Polym*. 2010, **81**,83.
7. F. Fahma; S. Iwamoto; N. Hori; T. Iwata; A. Takemura *Cellul*. 2011, **18**, 443.
8. E. M. S. Cordeiro; C. P. Magalhães; D. M. do Nascimento; A. L. S. Pereira; J. P. S. Morais; M. de S. M. de Souza Filho; M. de F. Rosa; S. L. M. Cavalcante in *Anais do Encontro de Iniciação Científica da Embrapa Agroindústria Tropical*, Fortaleza, 2010, Vol. 8, 68.
9. M. A. Henrique; E. Paulitsch; G. R. Filho; D. Pasquini; J. G. Vieira in *Anais do 50º Congresso Brasileiro de Química*, Cuiabá, 2010.
10. E. de M. Teixeira, T. J. Bondância; K. B. R. Teodoro; A. C. Corrêa; J. M. Marconcini; L. H. C. Mattoso *Ind. Crop. Prod*. 2011, **33**, 63.
11. J. Bras; M. L. Hassan; C. Bruzesse; E. A. Hassan; N. A. El-Wakil; A. Dufresne *Ind. Crop. Prod*. 2010, **32**, 627.
12. A. Mandal; D. Chakrabarty *Carbohydr. Polym*. 2011, **86**, 1291.
13. E. de M. Teixeira ; D. Pasquini ; A. A. S. Curvelo; E. Corradini; M.N. Belgacem; A. Dufresne *Carbohydr. Polym*. 2009, **78**, 422.
14. E. de M. Teixeira; A. L. Da Róz; A. J. F. de Carvalho; A. A. da S. Curvelo *Macromol. Symp*. 2005, **229**, 266.