

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *Stricto sensu*
MESTRADO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

ANA PAULA TRAVALINI

EXTRAÇÃO, MODIFICAÇÃO E APLICAÇÃO DA FIBRA DO BAGAÇO DE
MANDIOCA (*Manihot esculenta* Crantz)

PONTA GROSSA

2015

ANA PAULA TRAVALINI

EXTRAÇÃO, MODIFICAÇÃO E APLICAÇÃO DA FIBRA DO BAGAÇO DE
MANDIOCA (*Manihot esculenta* Crantz)

Dissertação apresentada como requisito para a
obtenção do título de mestre pela Universidade
Estadual de Ponta Grossa em Ciência e Tecnologia
de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Ivo Mottin Demiate

PONTA GROSSA

2015

Ficha Catalográfica
Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação BICEN/UEPG

T779 Travalini, Ana Paula
Extração, modificação e aplicação da fibra do bagaço de mandioca (*Manihot esculenta* Crantz)/ Ana Paula Travalini. Ponta Grossa, 2015.
130f.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos - Área de Concentração: Ciências e Tecnologia de Alimentos), Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Ivo Mottin Demiate.

1.Mandioca. 2.Fibra. 3.Modificação química. 4.Compósito. 5.Celulose nanocristalina. I.Demiate, Ivo Mottin. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos. III. T.

CDD: 664

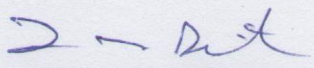
TERMO DE APROVAÇÃO

ANA PAULA TRAVALINI

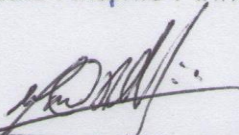
EXTRAÇÃO, MODIFICAÇÃO E APLICAÇÃO DA FIBRA DO BAGAÇO DE MANDIOCA

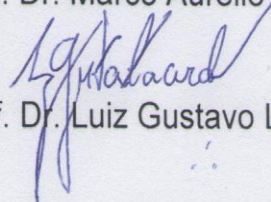
Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Curso de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora:

Orientador:


Prof. Dr. Ivo Mottin Demiate – UEPG


Prof. Dr. Luís Antonio Pinheiro – UEPG


Prof. Dr. Marco Aurélio da Silva Carvalho Filho - UP


Prof. Dr. Luiz Gustavo Lacerda - UP

AGRADECIMENTOS

À Deus, por me proporcionar vida, saúde e sabedoria, possibilitando a conclusão de mais uma etapa na minha vida, além de me iluminar e me guiar por todos os dias.

Ao meu orientador Ivo, por todas as dúvidas esclarecidas, trabalhos realizados, conselhos dados, amizade construída e pelo depósito de confiança no meu trabalho.

Ao Professor Luis Antônio por me auxiliar em todos os meus momentos de dúvida na área de Engenharia de Materiais, e estar sempre disposto a esclarecê-las.

Ao Professor Fábio Yamashita do Centro de Ciências Agrárias/Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Estadual de Londrina pela possibilidade de utilização da extrusora dupla rosca bem como pelas orientações relacionadas a essa etapa do trabalho.

Ao Sr. Nelson e à Ana Paula que me auxiliaram na utilização da extrusora na Universidade Estadual de Londrina, proporcionando a obtenção dos materiais.

Ao Dr. Milton Domingos Michel, técnico do Departamento de Engenharia de Materiais (UEPG), pelo auxílio e realização das análises mecânicas e microscópicas.

Aos meus pais, Carlos e Neuza, por sempre me apoiarem em todas as minhas escolhas e decisões, me estruturando psicologicamente e financeiramente sempre que precisei.

Ao meu namorado, Mario, por estar ao meu lado, mesmo nos momentos difíceis, sempre me apoiando e aconselhando nos meus momentos de indecisão.

À todos os meus irmãos, sobrinhos e cunhados, não por ajudarem diretamente, mas pelo simples fato de existirem em minha vida e saber que sem vocês não seria tão bom.

Às minhas amigas e companheiras de mestrado, Fabiane, Andressa, Renata, Tâmis, Priscila, Mayara e Aline, por estarem sempre ao meu lado, todos os dias, seja para discutir resultados, ouvir lamentações, rir, ou até mesmo tomar um café. Sentirei saudades e as levarei por toda vida.

Aos amigos da nanocelulose, Fernanda e Eduardo, que sempre me apoiaram nos momentos que precisei e juntos conseguimos desvendar um “mistério”.

Aos funcionários, Vitor e Denise que sempre estiveram dispostos a ajudar sempre que precisei.

Ao C-labmu e funcionários pelas diversas análises realizadas.

À Universidade Estadual de Ponta Grossa pela oportunidade e estrutura fornecida.

À Empresa Amidos Pasquini pelo fornecimento da matéria prima para realização deste trabalho.

À CAPES pelo suporte financeiro.

RESUMO

A mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) consiste em uma planta com altos índices de produção no Brasil, sendo que com o processamento, gera-se uma grande quantidade de um subproduto fibroso úmido que tem problemas quanto a destinação. Este subproduto, conhecido na agroindústria como bagaço ou massa, apresenta altos teores de amido e fibra. Sendo assim, o objetivo deste estudo foi extrair, caracterizar e modificar quimicamente a fibra do bagaço de mandioca (FBM), aplicá-la na obtenção de compósitos, além de utilizá-la para obter celulose nanocristalina. Com o intuito de remover o amido residual do bagaço, foi realizada uma hidrólise enzimática, restando apenas a fibra de mandioca composta por celulose, hemicelulose e lignina. Diversas análises foram realizadas a fim de comprovar a completa remoção do amido, como cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), termogravimetria (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise de cor. Para incorporar as fibras em uma matriz polimérica, optou-se por realizar uma modificação química por acetilação das fibras, tornando-as mais hidrofóbicas, facilitando a obtenção de compósitos. Após a modificação realizou-se análise em espectroscopia na região do infravermelho médio (FTIR) para verificar a substituição dos grupos hidroxila. Os compósitos (5, 10 e 20 % de fibra) foram obtidos em extrusora dupla rosca, seguida por injeção. Os corpos de prova foram submetidos a ensaios mecânicos de tração e flexão, MEV, DSC e análise de cor, sendo que os mesmos apresentaram uma mistura homogênea. A celulose nanocristalina (CNC) foi desenvolvida a partir de três etapas de branqueamento da fibra para maior remoção da lignina, seguido por hidrólise ácida, centrifugação e diálise, sendo posteriormente realizadas análises em potencial zeta para verificar a redução do tamanho das partículas de celulose, além de análises morfológicas (MEV). A CNC obtida a partir da FBM foi comparada a CNC obtida a partir da celulose microcristalina (CMC). As CNCs apresentaram estabilidade de suspensão e baixos tamanhos de partículas, enquanto que a CNC-FBMB resultou em alto grau de cristalinidade.

Palavras-chave: Mandioca, fibra, modificação química, compósito, celulose nanocristalina.

ABSTRACT

Cassava (*Manihot esculenta* Crantz) is a crop with high production yields in Brazil, and with processing, it generates large amounts of a high-moist solid byproduct that is of difficult destination. This byproduct known as bagasse or *massa* by the cassava starch producers shows high levels of starch and fiber. Thus, the aim of this study was to extract, characterize and modify the fiber cassava bagasse (FBM) for applying in composites, besides getting nanocrystalline cellulose. In order to remove residual starch from the pulp an enzymatic hydrolysis was carried out, leaving only the cassava fiber, i.e., cellulose, hemicellulose and lignin. Selected analyses were performed to confirm complete removal of starch such as high performance liquid chromatography (HPLC), thermogravimetry (TG), differential scanning calorimetry (DSC), scanning electron microscopy (SEM) and color analysis. To incorporate the fiber in a polymeric matrix, we carried out a chemical modification by acetylation of the fibers, making them more hydrophobic, facilitating achievement of composites. After modification, mid-infrared spectroscopic analysis (FTIR) was performed to verify the substitution of hydroxyl groups. The composite (5, 10 and 20 % fiber) were obtained in a twin screw extruder, followed by injection. The test pieces were submitted to tensile test and flexure, SEM, DSC and color analysis, and they presented homogeneous mixture. The nanocrystalline cellulose (NCC) was developed from three bleaching stages of fiber for higher removal of lignin, followed by acid hydrolysis, dialysis and centrifugation, and subsequent analyses were performed in zeta potential to verify size reduction of cellulose particles, and morphological analysis (SEM). The NCC obtained from FBM was compared with NCC obtained from microcrystalline cellulose (MCC). The CNCs remained suspension stable and low particle sizes, while the CNC-FBMB resulted in a high degree of crystallinity.

Keywords: Cassava, fiber, chemical modification, composite, nanocrystalline cellulose.

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1

Figura 3.1: Fluxograma do processamento de amido de mandioca	16
Figura 3.2: Estrutura molecular da amilose	18
Figura 3.3: Estrutura molecular da amilopectina	18
Figura 3.4: Estrutura da celulose com ligações β -1,4 entre unidades de D-glucose	21
Figura 3.5: Estrutura do bloco constitutivo da lignina	21
Figura 3.6: Estrutura das formas cristalinas de celulose I: (a) unidade triclinica (I_{α}) e (b) unidade monoclinica (I_{β}).....	23
Figura 3.7: Interconversão dos polimorfos de celulose.....	23
Figura 3.8: Acetilação da celulose	26
Figura 3.9: Esterificação dos grupos hidroxilados	26
Figura 3.10: Imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão da celulose nanocristalina	28
Figura 3.11: Imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão da celulose nanofibrilada.....	28
Figura 3.12: Esquemas de (a) uma unidade de celulose, (b) microfibrilas de celulose e (c) nanocristais de celulose após hidrólise ácida	29

CAPÍTULO 2

Figura 4.1: Fluxograma para determinação de FDT, FDI e FDS.....	43
Figura 4.2: Fluxograma para determinação de FDN e FDA.....	44
Figura 4.3: Cromatogramas de análise de glucose por CLAE-IR das amostras: (a) BM e (b) FBM.....	47
Figura 4.4: Imagens das amostras: (a) BM e (b) FBM.....	49
Figura 4.5: Curvas de DSC das amostras: (a) BM e (b) FBM	50
Figura 4.6: Curvas de TG-DTG das amostras: (a) BM e (b) FBM	52
Figura 4.7: Difractogramas de Raios X das amostras: (a) BM e (b) FBM.....	53
Figura 4.8: Espectroscopia na região do infravermelho médio para as amostras: (a) BM e (b) FBM.....	54
Figura 4.9: Imagens obtidas no MEV (1000x) para as amostras: (a) BM e (b) FBM.....	55

CAPÍTULO 3

Figura 5.1: Espectroscopia na região do infravermelho médio das fibras do BM modificadas.....	67
Figura 5.2: Espectroscopia na região do infravermelho médio das amostras: (a) fibra modificada a 80 °C/3 h e (b) fibra nativa	68

Figura 5.3: Difractogramas de Raios X das amostras: (a) FBM e (b) FBMA.....	69
Figura 5.4: Imagens dos compósitos analisados em MEV	70
Figura 5.5: Corpos de prova dos compósitos.....	71
Figura 5.6: Curvas de DSC dos diferentes compósitos: I - fase de fusão; II – fase de cristalização	73
Figura 5.7: Cristalinidade dos compósitos obtidos com FBM e FBMA.....	74
Figura 5.8: Curvas de TG-DTG das amostras: (a) FBM e (b) FBMA	75
Figura 5.9: Relação entre força máxima e deformação obtida no ensaio de tração	77
Figura 5.10: Relação entre a concentração dos compósitos e suas propriedades mecânicas (I)	79
Figura 5.11: Relação entre a concentração dos compósitos e suas propriedades mecânicas (II).....	81
Figura 5.12: Relação entre força máxima e deformação obtida no ensaio de flexão.....	83
Figura 5.13: Relação entre as concentrações dos compósitos e as propriedades obtidas no ensaio de flexão.....	84

CAPÍTULO 4

Figura 6.1: Fluxograma para obtenção de suspensão de CNC.....	95
Figura 6.2: Imagens das amostras: (a) FBM, (b) CMC e (c) FBMB	99
Figura 6.3: Suspensões das amostras: (a) CNC-CMC e (b) CNC-FBMB.....	100
Figura 6.4: Curvas de TG-DTG das amostras: (a) CMC, (b) FBMB, (c) CNC-CMC e (d) CNC-FBMB.....	101
Figura 6.5: Difractogramas de Raios X das amostras: (a) FBM, (b) FBMB, (c) CMC, (d) CNC-CMC e (e) CNC-FBMB	104
Figura 6.6: Espectroscopia na região do infravermelho médio das amostras: (a) FBM, (b) FBMB e (c) CMC ..	106
Figura 6.7: Imagens de MEV das amostras: (a) CMC (1000x), (b) CNC-CMC (1200x), (c) FBMB (1000x) e (d) CNC-FBMB (1200x)	107
Figura 6.8: Imagens das nanofibrilas de FBMB obtidas em FE-SEM-FEI.....	108
Figura 6.9: Distribuição de tamanho de partícula das amostras: (a) CNC-CMC e (b) CNC-FBMB.....	109

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 1

Tabela 3.1: Composição química de algumas fibras lignocelulósicas	22
Tabela 3.2: Ângulos de difração de raios X de alomorfos de celulose	24
Tabela 3.3: Recentes trabalhos com diferentes procedimentos para obtenção de CNC	30
Tabela 3.4: Dimensões de partículas de celulose	32

CAPÍTULO 2

Tabela 4.1: Análises físico-químicas das amostras de BM e FBM.....	46
Tabela 4.2: Resultados da porção fibrosa do BM e da FBM	48
Tabela 4.3: Valores de L*, a* e b* para análise colorimétrica de BM e FBM	49
Tabela 4.4: Análise de DSC das amostras: (a) BM e (b) FBM.....	50
Tabela 4.5: Resultados de TG-DTG das amostras: (a) BM e (b) FBM.....	51

CAPÍTULO 3

Tabela 5.1: Razão entre os picos em 3500 cm^{-1} (OH) e 1750 cm^{-1} (C=O).....	68
Tabela 5.2: Análise de cor dos compósitos.....	72
Tabela 5.3: Análise de DSC e cristalinidade dos compósitos.....	74
Tabela 5.4: Resultados de TG-DTG das amostras: (a) FBM e (b) FBMA.....	76
Tabela 5.5: Parâmetros avaliados no ensaio de tração dos compósitos	78
Tabela 5.6: Parâmetros avaliados no ensaio de flexão dos compósitos	84

CAPÍTULO 4

Tabela 6.1: Resultados da quantificação fibrosa da FBM e FBMB	98
Tabela 6.2: Resultados de TG-DTG das amostras: (a) CMC, (b) FBMB, (c) CNC-CMC e (d) CNC-FBMB	101

LISTA DE SIGLAS

BM	Bagaço de Mandioca
CLAE-IR	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Índice de Refração
CNC	Celulose Nanocristalina
CNC-CMC	Celulose Nanocristalina obtida a partir da Celulose Microcristalina
CNC-FBMB	Celulose Nanocristalina obtida a partir da Fibra do Bagaço de Mandioca Branqueada
CNF	Celulose Nanofibrilada
CMC	Celulose Microcristalina
CV	Coeficiente de Variação
DMSO	Dimetilsulfóxido
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial (<i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
FBM	Fibra do Bagaço de Mandioca
FBMA	Fibra do Bagaço de Mandioca Acetilada
FBMB	Fibra do Bagaço de Mandioca Branqueada
FD	Fibra Dietética
FDA	Fibra Detergente Ácido
FDI	Fibra Dietética Insolúvel
FDN	Fibra Detergente Neutro
FDS	Fibra Dietética Solúvel
FDT	Fibra Dietética Total
FTIR	Espectroscopia na Região do Infravermelho Médio
GOD	Glucose Oxidase
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
NCC	Nanocristais de Celulose / Nanocelulose
PEBD	Polietileno de Baixa Densidade
TG	Termogravimetria

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS	15
2.1. OBJETIVO GERAL	15
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
3. CAPÍTULO 1: REVISÃO DA LITERATURA.....	16
3.1. MANDIOCA	16
3.1.1. <i>Processamento para Obtenção de Fécula de Mandioca</i>	16
3.1.2. <i>Bagaço de Mandioca</i>	17
3.1.3. <i>Amido</i>	17
3.2. FIBRAS NATURAIS	19
3.2.1. <i>Fibra Dietética (FD)</i>	20
3.2.2. <i>Fibras Lignocelulósicas</i>	20
3.2.3. <i>Celulose</i>	22
3.3. COMPÓSITOS	24
3.3.1. <i>Modificação Química</i>	25
3.4. NANOCELULOSE	27
REFERÊNCIAS	32
4. CAPÍTULO 2: EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA FIBRA DO BAGAÇO DE MANDIOCA	39
4.1. RESUMO	39
4.2. ABSTRACT	39
4.3. INTRODUÇÃO	40
4.4. MATERIAIS E MÉTODOS	41
4.4.1. <i>Material</i>	41
4.4.2. <i>Métodos</i>	41
4.4.3. <i>Análise Estatística</i>	46
4.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	46
4.6. CONCLUSÃO	55
REFERÊNCIAS	56
5. CAPÍTULO 3: DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS COM FIBRA DO BAGAÇO DE MANDIOCA E POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE	60

5.1. RESUMO	60
5.2. ABSTRACT	60
5.3. INTRODUÇÃO	61
5.4. MATERIAIS E MÉTODOS	63
5.4.1. <i>Materiais</i>	63
5.4.2. <i>Métodos</i>	63
5.4.3. <i>Análise Estatística</i>	67
5.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
5.6. CONCLUSÃO	85
REFERÊNCIAS	85
6. CAPÍTULO 4: OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CELULOSE NANOCRISTALINA A PARTIR DA FIBRA DO BAGAÇO DE MANDIOCA	90
6.1. RESUMO	90
6.2. ABSTRACT	91
6.3. INTRODUÇÃO	91
6.4. MATERIAIS E MÉTODOS	93
6.4.1. <i>Materiais</i>	93
6.4.2. <i>Métodos</i>	94
6.4.3. <i>Análise Estatística</i>	97
6.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	98
6.6. CONCLUSÃO	110
REFERÊNCIAS	110
7. CONCLUSÕES GERAIS	115
REFERÊNCIAS GERAIS	116

1. INTRODUÇÃO

A mandioca é uma raiz de grande produção e consumo no Brasil. A população consome tanto mandioca *in natura* quanto processada, em forma de farinha, polvilho ou fécula. O consumo provém de costumes tradicionais da cultura brasileira e do valor energético propiciado pela planta, devido ao alto teor de carboidratos, fornecendo 4 kcal g⁻¹.

Com o processamento da mandioca, ocorre elevada geração de resíduos, sendo este denominado bagaço, farelo ou massa. Este material sai do processamento na forma úmida, o que acaba dificultando ainda mais a destinação do mesmo. Muitas indústrias não fornecem a destinação correta para este resíduo, armazenando o material em locais impróprios, ou mesmo descartando de forma direta em córregos e rios. Por outro lado, algumas indústrias vendem este bagaço para fazendeiros, que o utilizam na alimentação de animais, e algumas outras secam este bagaço e o vendem com um maior valor agregado, principalmente para empresas mineradoras.

O bagaço apresenta alto conteúdo de fibras, sendo que estas possuem potencial para aplicações tecnológicas. O aproveitamento tecnológico do resíduo proveniente de fecularias poderá ajudar no desenvolvimento da cadeia produtiva da mandioca e contribuir para a redução de poluentes ambientais e, para a ampliação da oferta de produtos biodegradáveis.

O desenvolvimento de compósitos poliméricos incorporados com fibras naturais visa um melhor aproveitamento das mesmas, além de obter diferentes materiais com melhores propriedades físicas e mecânicas. Da mesma maneira, a celulose nanocristalina está sendo muito estudada atualmente, podendo ser obtida a partir de diferentes fontes celulósicas. Sendo assim, o desenvolvimento de celulose nanocristalina a partir de fontes naturais, visando o aproveitamento de subprodutos, caracteriza-se como uma pesquisa promissora e inovadora.

Tendo em vista os benefícios propiciados pela incorporação de fibras naturais no desenvolvimento de compósitos e celulose nanocristalina, a fibra presente no bagaço de mandioca apresenta-se como uma promissora matéria prima, onde este trabalho visa apresentar os benefícios da fibra bem como apresentar alternativas para reduzir a poluição ambiental gerada pelo descarte incorreto de resíduos industriais com alto valor agregado.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Obtenção de compósitos e celulose nanocristalina a partir da fibra extraída do bagaço de mandioca.

2.2. Objetivos Específicos

- Caracterizar o bagaço de mandioca, extrair a fibra do bagaço da mandioca por hidrólise enzimática e quantificar a fibra do bagaço da mandioca;
- Modificar a fibra quimicamente;
- Obter compósitos com a fibra;
- Branquear a fibra do bagaço de mandioca e avaliar a eficiência do processo;
- Desenvolver a celulose nanocristalina a partir da fibra do bagaço de mandioca branqueada e celulose microcristalina.

3. CAPÍTULO 1: REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Mandioca

A mandioca (*Manihot esculenta* Crantz), também conhecida como macaxeira, aipim e tapioca, é originária da América do Sul, porém mais de 80 países a cultivam, sendo que o Brasil é responsável por aproximadamente 15 % da produção mundial (EMBRAPA, 2013). Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística a produção de mandioca no Brasil no ano de 2013 foi de mais de 23 milhões de toneladas, sendo as maiores produções nas regiões nordeste, norte e sul (IBGE, 2013).

A mandioca é destinada para a produção de farinhas cruas ou torradas (em maior frequência), polvilhos (doce e azedo), ou até mesmo utilizada *in natura* para alimentação humana (CEREDA, 2001; WOICIECHOWSKI et al., 2002; SUFRAMA, 2003).

3.1.1. Processamento para obtenção de fécula de mandioca

O processo de extração da fécula (Figura 3.1) consiste nas etapas de lavagem e descascamento das raízes, moagem, extração, com o intuito de separar o amido das fibras, purificação, para a retirada de carboidratos solúveis, concentração, desidratação e secagem. Após a secagem, a fécula é classificada em peneiras e embalada (SUFRAMA, 2003).

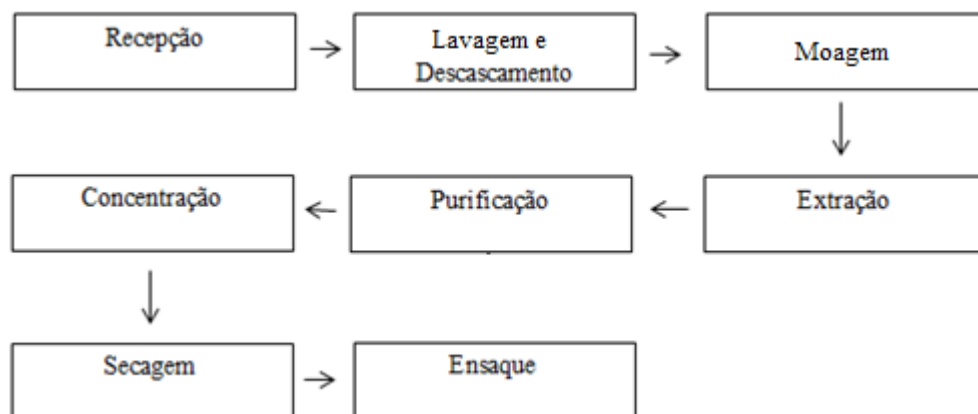


Figura 3.1: Fluxograma do processamento de amido de mandioca

Fonte: Adaptado de Suframa (2003)

O amido de mandioca é bastante utilizado em preparações culinárias, sendo sua extração relativamente fácil, resultando em elevado grau de pureza, porém deste processamento resulta o bagaço de mandioca (MAIEVES et al., 2011). A composição do

bagaço de mandioca apresentado na literatura é variável devido a diversos fatores, sendo um deles o método de análise (CEREDA, 1994). Porém, os resíduos da fábrica de fécula de mandioca são compostos, em média (expressos em matéria seca), por 56-60 % de amido, 15-18 % de celulose, 4-5 % de hemicelulose, 1,5-2,0 % de proteína, 0,4-0,5 % de açúcares redutores, 2-3 % de lignina, 2 % de pentosanas e 0,83 % de lipídios (CEREDA, 2001; NAIR et al., 2012).

3.1.2. Bagaço de Mandioca

De acordo com Cereda (2001), o bagaço, também conhecido por farelo ou massa, é composto pelo amido (70 %) que não foi extraído no processamento e por uma fração fibrosa (16 %). Esta fração fibrosa, segundo o autor, apresenta 29 % de FDN (Fibra Detergente Neutro), 14 % de FDA (Fibra Detergente Ácido) e 7 % de fibra dietética, sendo 6 % insolúvel e 1 % solúvel.

A quantidade de farelo gerada é extremamente alta, onde para cada tonelada de mandioca processada são produzidos aproximadamente 930 kg de farelo com 85 % de umidade, e em base seca são gerados aproximadamente 140 kg, resultando em dificuldades de transporte e armazenamento deste resíduo. Geralmente o farelo é vendido para alimentação animal, contudo é de extrema importância um melhor aproveitamento tecnológico deste resíduo, como por exemplo, para fabricação de etanol (LEONEL; CEREDA, 2000).

Devido ao bagaço de mandioca possuir basicamente amido em sua composição, o mesmo pode atuar como substrato para processos biotecnológicos na produção de metabólitos com valor comercial, além de poder ser utilizado na fermentação em estado sólido após hidrólise (WOICIECHOWSKI et al., 2002).

3.1.3. Amido

O amido é um polissacarídeo encontrado em abundância nos vegetais, como partículas chamadas grânulos de amido. Esses grânulos são compostos por duas frações poliméricas denominadas amilose e amilopectina (RIBEIRO; SERAVALLI, 2007; FENNEMA et al., 2010).

A amilose (Figura 3.2) compreende cadeias lineares de unidades de glucose unidas por ligações α -1,4, enquanto que a amilopectina (Figura 3.3) consiste em moléculas grandes e ramificadas, com unidades de glucose unidas por ligações α -1,4 e estas unidas entre si por

ligações α -1,6. A proporção entre amilose e amilopectina nos grânulos de amido é de aproximadamente 25:75, respectivamente, porém é dependente da espécie vegetal e do grau de maturação dos órgãos (sementes, raízes/rizomas/tubérculos, frutos, etc.) onde ocorre o acúmulo de amido (KOBLITZ, 2008).

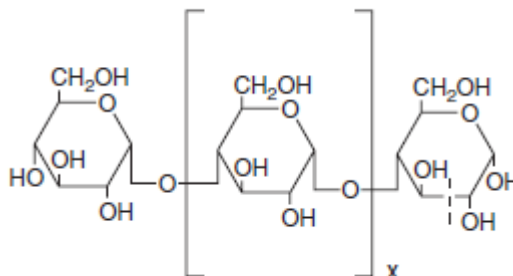


Figura 3.2: Estrutura molecular da amilose
Fonte: Bemiller e Whistler (2009)

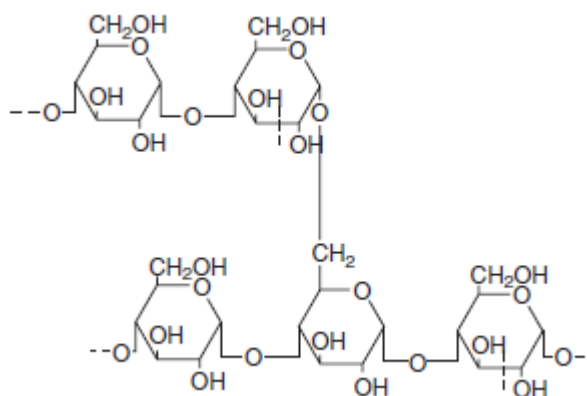


Figura 3.3: Estrutura molecular da amilopectina
Fonte: Bemiller e Whistler (2009)

O amido pode ser obtido a partir de diferentes fontes vegetais, como cereais, raízes, tubérculos, frutas e legumes. Entretanto, dependendo da fonte amilácea, ocorrem variações nas propriedades físico-químicas e funcionais dos grânulos de amido, afetando as aplicações dos mesmos (MALI et al., 2010; MIAO et al., 2011).

Estudos relatam a hidrólise do amido do bagaço com o intuito de quebrar o amido em glucose restando o máximo possível da porção fibrosa do bagaço, onde a mesma contém frações de celulose, hemicelulose e lignina. Na hidrólise, inicialmente ocorre a liquefação, onde a mesma consiste na transformação de amido em dextrinas, seguido por sacarificação, sendo esta a quebra das dextrinas em moléculas de glucose (LÉVÊQUE et al., 2000).

As enzimas α -amilase hidrolisam ligações α -1,4 de maneira aleatória (endoenzima), existentes na amilose e amilopectina, hidrolisando também ligações α -1,6, porém em menor intensidade. O pH ótimo de atuação está entre 5,0 e 6,0 e necessitam de íons de cálcio para a atividade e estabilidade, com temperatura de atividade ótima em torno de 90 a 105 °C. As enzimas amiloglucosidase rompem ligações α -1,4 e α -1,6 a partir da extremidade não redutora (exoenzima) com atividade ótima em pH de 4,0 a 5,0 e em temperaturas de 50 a 60 °C (KOBBLITZ, 2008).

Geralmente as enzimas α -amilase e amiloglucosidase são utilizadas em conjunto e de forma sequencial, de modo que a conversão de amido em glucose seja completa (FUJII et al., 1988; LÉVÊQUE et al., 2000; KOBBLITZ, 2008).

A hidrólise enzimática gera duas frações, sendo uma líquida, composta por açúcares solúveis (glucose e oligossacarídeos em menor quantidade) provenientes da hidrólise do amido, e a segunda fração sólida composta por fibras (WOICIECHOWSKI et al., 2002). Leonel et al. (1999) avaliaram a hidrólise do bagaço de mandioca a partir de diferentes proporções de enzimas, obtendo maior rendimento de hidrólise do amido com α -amilase e amiloglucosidase complementadas com pectinase em comparação com ensaios que apenas realizaram tratamento com α -amilase e amiloglucosidase, ou seja, a complementação enzimática pode aumentar a eficiência da hidrólise, desde que o substrato da enzima esteja presente na amostra avaliada.

3.2. Fibras Naturais

As fibras naturais estão sendo amplamente utilizadas no desenvolvimento de compósitos e em substituição de fibras sintéticas. Apresentam como vantagens baixo custo, são facilmente disponíveis, não tóxicas, biodegradáveis, renováveis e possuem baixa densidade (VALLEJOS et al., 2011). Entretanto, apresentam como desvantagens elevada absorção de umidade e o fato de possuírem as ligações interfaciais altamente polares, o que dificulta o desenvolvimento de compósitos, onde a característica da fibra deve ser apolar, devendo ser aumentada a hidrofobicidade da fibra ou a polaridade da matriz polimérica modificada (MOTHÉ; ARAUJO, 2004; ZINI et al., 2004).

Muitos estudos têm sido realizados com o aproveitamento e aplicação de fibras naturais, como as provenientes de coco (LEITE et al., 2010), curauá (LOPES et al., 2011; CASTRO et al., 2013), abacaxi e sisal (SATYANARAYANA et al., 2007).

As fibras naturais são compostas por moléculas de celulose (cristalina) unidas a uma matriz amorfa de lignina e hemicelulose (JOHN; ANANDJIWALA, 2008). Estas fibras são amplamente estudadas devido a grande variedade de espécies, onde algumas delas ocorrem espontaneamente na natureza, enquanto outras são geradas como resíduos por agroindústrias (SILVA et al., 2009).

3.2.1. Fibra Dietética (FD)

A fibra dietética é composta por uma mistura de oligossacarídeos e polissacarídeos, como celulose, hemicelulose, lignina, substâncias pécticas, gomas e amido resistente, sendo este último resistente a digestão no intestino delgado. As fibras dietéticas são classificadas de acordo com a sua solubilidade em água, sendo divididas em solúvel e insolúvel (ELLEUCH et al., 2011; KACZMARCZYK et al., 2012).

A fibra dietética mantém o funcionamento normal do trato gastrointestinal com aumento do volume fecal, reduzindo o tempo do trânsito intestinal e evitando a constipação (FENNEMA et al., 2010). Estas fibras também atuam de maneira funcional em alimentos, como no aumento da capacidade de retenção de água, capacidade de retenção de óleo, emulsificação e formação de gel (ELLEUCH et al., 2011). A fibra dietética solúvel (FDS) é composta por substâncias pécticas, gomas, hemiceluloses e β -glucanas, e a fibra dietética insolúvel (FDI) compreende a maioria das hemiceluloses, celulose e lignina, sendo que estas reduzem os níveis sanguíneos de colesterol, reduzindo a possibilidade de doenças cardíacas e câncer de colo (GUERRA et al., 2004; FENNEMA et al., 2010).

3.2.2. Fibras Lignocelulósicas

Diversas fibras vegetais são designadas como materiais lignocelulósicos, sendo que algumas delas podem ocorrer espontaneamente na natureza, outras cultivadas pela agricultura, e outras ainda resultantes de processos da agroindústria (SILVA et al., 2009).

A celulose é a biomolécula orgânica mais importante encontrada no mundo, e pode ser encontrada a partir de diversas fontes, como frutas, vegetais e grãos atuando como constituinte estrutural das células, além de poder ser produzida por alguns microrganismos (BASCH et al., 2013).

A celulose é um homopolímero linear composto por unidades de glucose unidas por ligações glicosídicas β -1,4 (Figura 3.4). Possui estrutura plana, onde as cadeias lineares se

ligam por pontes de hidrogênio, formando zonas cristalinas separadas por zonas amorfas. A cristalinidade confere à celulose insolubilidade e resistência à ruptura (LUZ et al., 2006; FENNEMA et al., 2010).

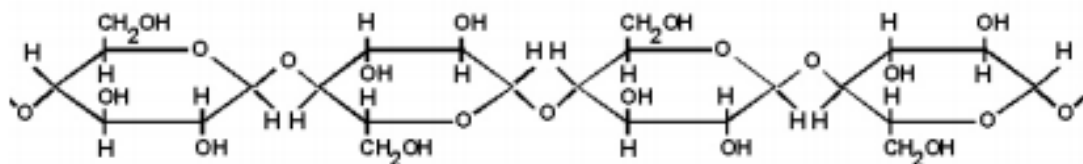


Figura 3.4: Estrutura da celulose com ligações β -1,4 entre unidades de D-glucose

Fonte: Luz et al. (2006)

As hemiceluloses são polímeros heterogêneos, podendo conter em sua estrutura pentoses, como xilose e arabinose, hexoses, como manose, glucose e galactose, e/ou ácidos urônicos. Em tecidos vegetais a hemicelulose está geralmente ligada à lignina (LEONEL, 2001; RAMOS, 2003; GÍRIO et al., 2010).

A lignina é o terceiro polímero natural mais abundante na natureza, após a celulose e a hemicelulose. Como um componente da parede celular de plantas, a lignina proporciona rigidez, transporte de água, nutrientes e proteção ao ataque de microrganismos. A estrutura da lignina consiste em unidades de fenilpropano (Figura 3.5), podendo ser substituído com três diferentes alcoóis: *p*-cumárico (1), coniferílico (2) ou sinapílico (3), sendo todos os alcoóis aromáticos (monolignóis). A lignina, em tecidos, apresenta-se ligada com os polímeros de celulose e hemicelulose (BURANOV; MAZZA, 2008).

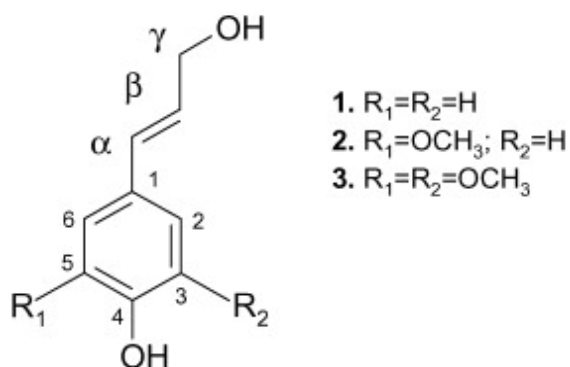


Figura 3.5: Estrutura do bloco constitutivo da lignina

Fonte: Buranov e Mazza (2008)

A Tabela 3.1 apresenta a composição química de algumas fibras lignocelulósicas, quanto aos teores de celulose, hemicelulose e lignina.

Tabela 3.1: Composição química de algumas fibras lignocelulósicas

Fibra	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)
Bagaço de cana	54,3 – 55,2	16,8 – 29,7	25,3 – 24,3
Bambu	33 – 45	30	20 – 25
Curauá	70,7 – 73,6	21,1	7,5 – 11,1
Sisal	74 – 75,2	10 – 13,9	7,6 – 7,98
Casca de banana	60 – 65	6 – 8	5 – 10

Fonte: Adaptado de Satyanarayana et al. (2007)

As fibras lignocelulósicas podem atuar como agentes de reforço em materiais compósitos em substituição de fibras sintéticas, como as fibras de vidro (SPINACE et al., 2009). Enquanto a hemicelulose é facilmente hidrolisada por ácidos e bases, a celulose e a lignina estão ligadas por pontes de hidrogênio, ligações covalentes, éter, éster e acetálicas, formando o complexo lignocelulósico. As ligações são sensíveis ao ataque pelo oxigênio em temperaturas elevadas (REGULY, 1996).

3.2.3. Celulose

A celulose apresenta quatro diferentes tipos de polimorfos/alomorfos, sendo celulose I, II, III e IV.

A celulose I é naturalmente produzida por diversos organismos, como árvores, tunicados, plantas, bactérias e algas, sendo conhecida como “celulose natural” (MOON et al., 2011). A celulose I apresenta moléculas compridas constituídas de ordenados agrupamentos cristalinos alternados com zonas amorfas (REGULY, 1996), sendo que as zonas cristalinas são resultantes da ação combinada de rotação e biopolimerização, enquanto que as zonas amorfas resultam de defeitos de cristalização (HABIBI et al., 2007).

A celulose I apresenta duas diferentes formas cristalinas, designadas I_α e I_β , onde estas formas coexistem em porções variáveis, sendo dependentes da origem da celulose. A celulose I_α consiste na unidade triclinica de células, enquanto que a celulose I_β exibe um tipo de unidade monoclinica de células (Figura 3.6), sendo que a celulose I_β é predominante em plantas superiores (KHALIL et al., 2012).

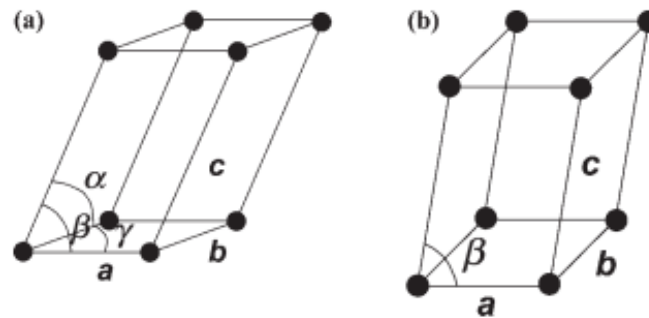


Figura 3.6: Estrutura das formas cristalinas de celulose I: (a) unidade triclinica (I_α) e (b) unidade monoclinica (I_β)
Fonte: Lima e Borsali (2004)

A celulose II é raramente encontrada naturalmente, mas pode ser obtida a partir de tratamentos da celulose I, a partir de regeneração e/ou mercerização. A regeneração consiste na dissolução da celulose em um solvente específico, enquanto que a mercerização ocorre com o tratamento da celulose em hidróxido de sódio aquoso (GILBERT, 1994). Este tipo de celulose pode ser utilizado para a formação de filmes transparentes (MOON et al., 2011).

A celulose III_I pode ser obtida a partir da celulose I e a celulose III_{II} a partir da celulose II com tratamento da celulose com amônia ou aminas, sendo facilmente convertida em celulose I ou II, respectivamente, a partir de tratamento com água quente (UTO et al., 2013). A celulose IV_I e IV_{II} pode ser obtida a partir do tratamento térmico das celulosas III_I e III_{II}, respectivamente (MOON et al., 2011). A Figura 3.7 representa a interconversão entre os diferentes tipos de polimorfos de celulose.

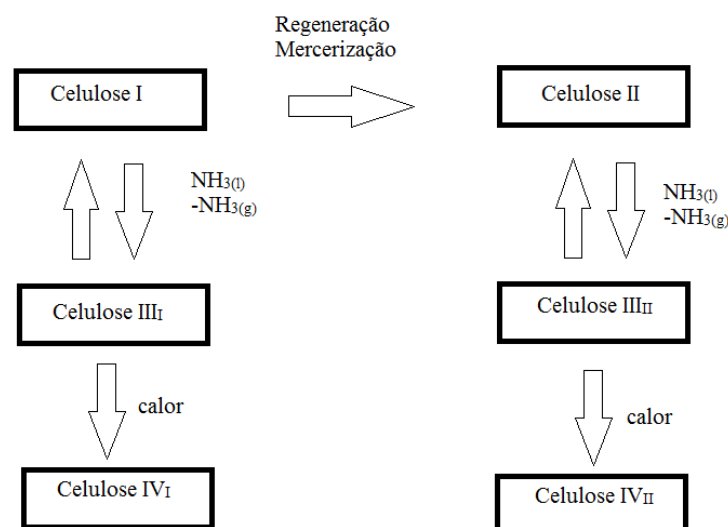


Figura 3.7: Interconversão dos polimorfos de celulose
Fonte: Adaptado de O'Sullivan (1997)

A estrutura da celulose apresenta domínios amorfos e cristalinos, sendo que estes são dependentes da planta originária da celulose e do polimorfo estudado, onde a estrutura cristalina da celulose I é diferente da estrutura da celulose II (EICHHORN et al., 2001; HABIBI et al., 2007), sendo que as proporções entre as frações cristalinas e amorfas determinam o grau de cristalinidade do material (Tabela 3.2).

Tabela 3.2: Ângulos de difração de raios X de alomorfos de celulose

Alomorfo de celulose	Ângulo de difração 2 θ (°)			
	110	110	200	012
Celulose I	14,8	16,3	22,6	-
Celulose II	12,1	19,8	22,0	-
Celulose III_I	11,7	20,7	20,7	-
Celulose III_{II}	12,1	20,6	20,6	-
Celulose IV_I	15,6	15,6	22,2	-
Celulose IV_{II}	15,6	15,6	22,5	20,2

Fonte: Adaptado de Gilbert (1994)

Os diferentes alomorfos de celulose apresentam diferentes ângulos de difração, diferentes difratogramas de raios X e, conseqüentemente, diferentes cálculos para avaliar o grau de cristalinidade do material estudado.

3.3. Compósitos

Por definição, compósito consiste em uma mistura de materiais de natureza distinta, sendo que estes possuem diferentes fases. Os compósitos podem ser preparados de diferentes formas, porém geralmente são constituídos por um reforço de fibras em uma matriz polimérica (VENTURA, 2009).

Os compósitos também podem ser definidos quando ambos os componentes estão presentes em proporções razoáveis (superior a 5 %) e quando as fases dos componentes possuem diferentes propriedades (MATTHEWS; RAWLINGS, 1999). Os compósitos reforçados com fibras naturais apresentam boas propriedades mecânicas, baixo custo, baixa densidade e resistem termicamente em temperaturas de até 200 °C (PAIVA; FROLLINI, 2006).

As propriedades dos compósitos desenvolvidos com fibras naturais dependem do tipo de fibra e do polímero utilizado na mistura, podendo ser necessário um aperfeiçoamento das propriedades superficiais da fibra (PAIVA; FROLLINI, 2006). Diversos polímeros podem ser

utilizados na mistura com fibras para o desenvolvimento de compósitos, como por exemplo, Mothé e Araújo (2004) desenvolveram um compósito de poliuretano com fibras de curauá e Castro et al. (2013) utilizaram fibras de curauá em uma mistura com biopolietileno de alta densidade.

Devido às pequenas dimensões transversais das fibras, as mesmas não são aplicadas diretamente na engenharia, porém são incorporadas em matrizes para formar compósitos fibrosos. A matriz atua na ligação das fibras, com intuito de proteger contra ataques ambientais e danos de manuseio (AGARWAL; BROUTMAN, 1990).

A incorporação de fibras lignocelulósicas em materiais compósitos tem ocorrido com maior frequência devido a necessidade de diminuir o uso de produtos petrolíferos, por estes serem de natureza finita, além de maior preocupação ambiental aumentando, consequentemente, o uso de materiais renováveis (SATYANARAYANA et al., 2009).

Os polímeros são os materiais mais utilizados no desenvolvimento de compósitos fibrosos. As principais vantagens dos polímeros são baixo custo, fácil processabilidade, boa resistência química e baixa densidade, porém apresentam baixas temperaturas de operação, baixo módulo e degradam sob exposição prolongada a luz ultravioleta e alguns solventes (AGARWAL; BROUTMAN, 1990). De acordo com Silva et al. (2009) no desenvolvimento de polímeros e compósitos com fibras lignocelulósicas, as características destas matrizes devem ser aproveitadas em sua totalidade.

3.3.1. Modificação Química

As fibras lignocelulósicas são hidrofílicas e as fibras utilizadas no desenvolvimento de compósitos devem possuir características hidrofóbicas em matrizes apolares (D'ALMEIDA et al., 2005). A acetilação tem como característica reduzir a polaridade de fibras lignocelulósicas e aumentar a estabilidade de compósitos (LOPES et al., 2011).

D'Almeida et al. (2005) trataram quimicamente fibras de bucha (*Luffa cylindrica*) por acetilação, resultando em redução da polaridade das moléculas de celulose e remoção da camada superficial das fibras, aumentando a área disponível para a adesão. Lopes et al. (2011) realizaram um tratamento com acetilação em fibras de curauá, onde o mesmo resultou em diminuição da hidrofiliidade com deposição de acetato sobre a celulose da fibra e alteração no caráter cristalino das fibras. A Figura 3.8 representa a acetilação da celulose a partir do

tratamento com ácido sulfúrico, anidrido acético e ácido acético, resultando em substituição dos grupos hidroxila por acetila.

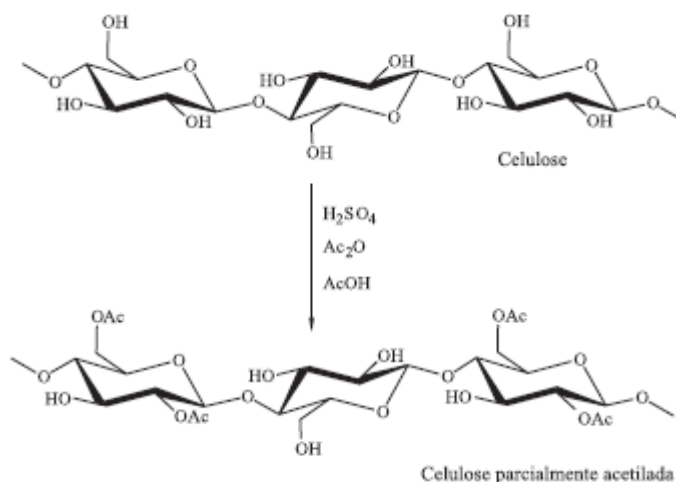


Figura 3.8: Acetilação da celulose
Fonte: D'Almeida et al. (2005)

Maia e Mulinari (2011) realizaram modificação química por esterificação com tolueno em fibras de bagaço de cana de açúcar, resultando em menor hidrofiliabilidade nas fibras. Paiva e Frollini (2006) utilizaram anidrido succínico como reagente para a esterificação dos grupos hidroxila. A Figura 3.9 representa a esterificação dos grupos hidroxila da fibra a partir do tratamento com anidrido succínico.

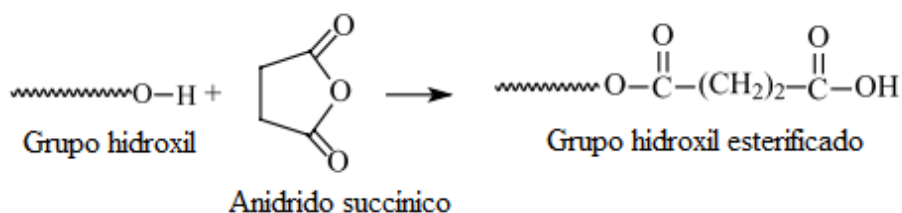


Figura 3.9: Esterificação dos grupos hidroxilados
Fonte: Adaptado de Paiva e Frollini (2006)

A modificação química aumenta a adesão interfacial dos compósitos, melhorando algumas das suas propriedades mecânicas. Os mecanismos de adesão podem ser divididos em mecânico, eletrostático, químico, adsorção e interdifusão. A adesão mecânica ocorre a partir do preenchimento da matriz com o material de reforço, a atração eletrostática acontece quando as duas superfícies apresentam cargas elétricas opostas, enquanto que a ligação química ocorre com a aplicação de agentes de acoplamento na superfície da carga. A adesão por adsorção ou molhamento ocorre quando o material polimérico recobre a superfície da

carga e interdifusão consiste na formação de ligações entre as superfícies da matriz e da fibra (COLOM et al., 2003).

3.4. Nanocelulose

A nanotecnologia constitui uma ferramenta interdisciplinar poderosa para o desenvolvimento de produtos inovadores, sendo que, a previsão é de que ela irá impactar pelo menos 3 trilhões de dólares americanos em toda a economia global até 2020 e criar uma demanda de 6 milhões de empregos em várias indústrias (MIHINDUKULASURIYA; LIM, 2014).

A nanocelulose pode ser isolada a partir de diversas fontes de fibras lignocelulósicas como, por exemplo: celulose microcristalina, pó de madeira, bagaço de cana de açúcar, algodão e casca de soja (HUBBE et al., 2008). Esta possui um módulo específico (razão entre o módulo de Young e a densidade) próximo ao do Kevlar e muito superior ao do aço (DUFRESNE; BELGACEM, 2013). A partir da definição de uma fonte de celulose purificada, os dois principais tratamentos utilizados para extração da nanocelulose são a hidrólise ácida e a desfibrilação mecânica. Uma importante diferença entre estes dois processos é o tipo de produto final. No primeiro, obtêm-se a celulose nanocristalina (comprimento na faixa de 100 a 600 nm) e, no segundo, a celulose nanofibrilada (comprimento superior a 600 nm).

As microfibrilas de celulose são compostas por regiões cristalinas e amorfas, estas últimas são preferencialmente atacadas e, com isso, a celulose nanocristalina ou CNC (Figura 3.10) é extraída. No caso da desfibrilação mecânica, a celulose nanofibrilada ou CNF (Figura 3.11) é produzida por meio de um processo de moagem coloidal ou um tratamento mecânico, promovendo o cisalhamento das microfibrilas (ZIMMERMANN et al., 2004; ZIMMERMANN et al., 2010).

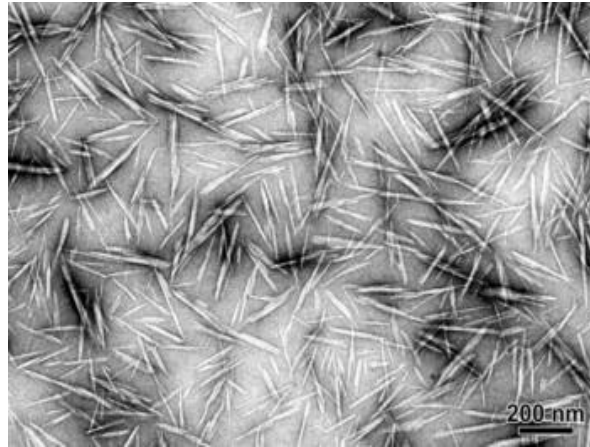


Figura 3.10: Imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão da celulose nanocristalina
Fonte: Dufresne e Belgacem (2013)

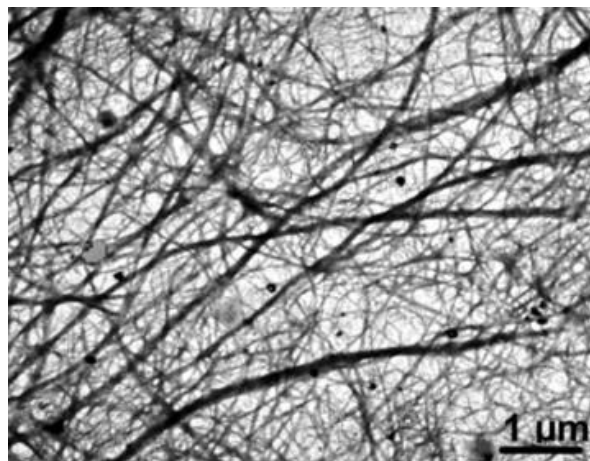


Figura 3.11: Imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão da celulose nanofibrilada
Fonte: Dufresne e Belgacem (2013)

Existem regiões nas microfibrilas de celulose (Figura 3.12a) onde as cadeias de celulose estão dispostas em uma estrutura altamente ordenada, chamada de região cristalina, e regiões onde a estrutura apresenta-se desordenada, chamada de região amorfa (Figura 3.12b). Para obter a celulose nanocristalina (Figura 3.12c), as pequenas fibrilas de celulose são extraídas das regiões cristalinas (MOON et al., 2011), visto que as regiões amorfas atuam como defeitos estruturais, porém são responsáveis pela clivagem transversal das microfibrilas de celulose durante a hidrólise ácida (EICHHORN et al., 2001). Os defeitos associados com a estrutura da celulose são eliminados com a extração da celulose em escala nanométrica (MOON et al., 2011).

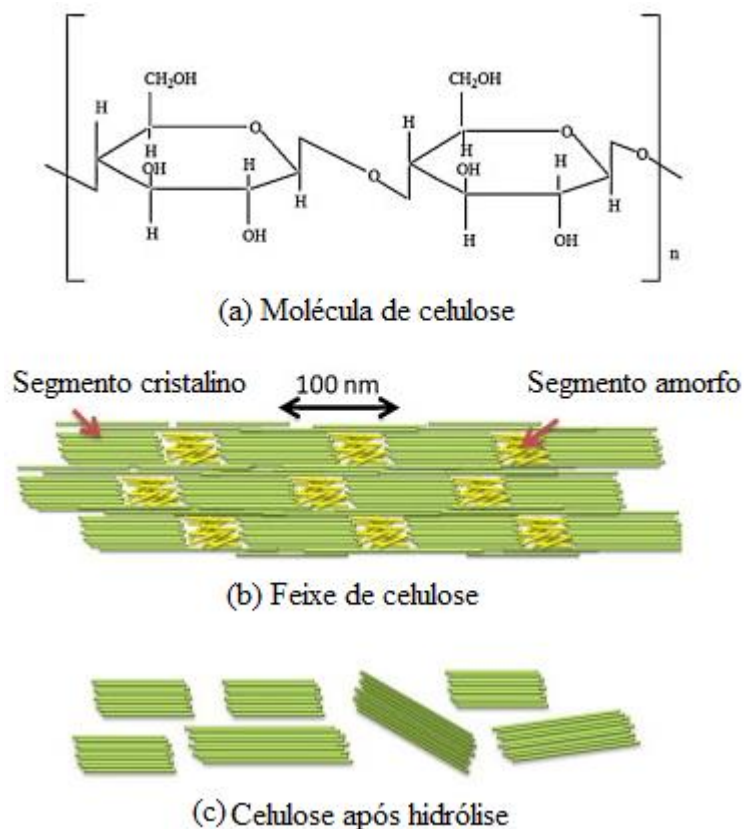


Figura 3.12: Esquemas de (a) uma unidade de celulose, (b) microfibrilas de celulose e (c) nanocristais de celulose após hidrólise ácida

Fonte: Adaptado de Reddy et al. (2013)

A remoção dos componentes amorfos presentes nas fibras pode ser realizada mediante tratamento das mesmas com reagentes seletivos e condições de processo de tal forma que não agredam as estruturas da celulose. Os ácidos fortes utilizados durante a hidrólise atacam mais facilmente as regiões amorfas, devido a maior desordem presente nestas estruturas. Condições de hidrólise controladas (temperatura, tempo e concentração de ácido) resultam em suspensões de CNC estáveis, devido a repulsão eletrostática entre as partículas carregadas negativamente na superfície (LIMA; BORSALI, 2004).

A CNC apresenta algumas vantagens quanto a sua incorporação em matrizes poliméricas, como maior estabilidade térmica e melhoria nas propriedades de barreira (BRASIL, 2010), além de possuir elevada rigidez, alta cristalinidade, ser moldável, alta resistência, e quando obtidas a partir de fontes renováveis, resultam na formação de nanobiocompósitos biodegradáveis (MANDAL; CHAKRABARTY, 2011; MACHADO et al., 2012). Diferentes procedimentos empregados para obtenção de celulose nanocristalina a

partir de diversas fontes celulósicas são apresentados na Tabela 3.3, bem como os resultados de dimensões de CNC e índice de cristalinidade obtidos.

Tabela 3.3: Recentes trabalhos com diferentes procedimentos para obtenção de CNC

Fonte	Metodologia	Dimensão da CNC (nm)	Índice de Cristalinidade (%)	Referência
Algodão	Hidrólise: (i) H ₂ SO ₄ 65 %, 45 °C, 75 min (ii) H ₂ SO ₄ 65 %, 60 °C, 20 min Secagem: spray dryer, estufa com circulação de ar	(i) 150 nm (ii) 14 nm	91	Martins et al. (2011)
Banana	Branqueamento: NaOH e H ₂ O ₂ Hidrólise: H ₂ SO ₄ 62 %, 45 °C, 70 min	135	-	Pereira et al. (2014)
Coco	Branqueamento: NaClO ₂ Hidrólise: H ₂ SO ₄ 64 %, 45 °C, 120, 150 e 170 min	210 218 177	-	Rosa et al. (2010)
Bagaço de mandioca	Hidrólise: H ₂ SO ₄ 65 %, 60 °C, 40 min	360 – 1700	54	Teixeira et al. (2009)
Sisal	Branqueamento: NaClO ₂ (0,7 %) e NaOH (17,5 %) Hidrólise: H ₂ SO ₄ 60 %, 45 °C, 30 min	100 – 500	75	Móran et al. (2008)
Bagaço de cana	Hidrólise: H ₂ SO ₄ 65 %, 45 °C, 45 min	84 – 102	89	Bras et al. (2010)
Milho	Branqueamento: H ₂ O ₂ e ácido acético Hidrólise: H ₂ SO ₄ 64 %, 25 °C, 150 min	388	75,5	Rehman et al. (2014)

A partir dos procedimentos e resultados obtidos em alguns trabalhos (Tabela 3.3) observa-se que existe a possibilidade de desenvolver celulose nanocristalina a partir de diferentes fontes poliméricas, empregando-se metodologias distintas, sendo que procedimentos similares podem resultar em tamanhos de partículas e cristalinidades diferenciadas dependendo da divergência de matéria prima empregada.

O processo de deslignificação/branqueamento constitui de alternativas para que ocorra a remoção das ligações covalentes existentes entre a celulose e a lignina. Tais processos envolvem tratamentos com ácidos, álcalis, solventes com polaridade menor que a água e agentes oxidantes ou surfactantes, além de processos físicos. Dentre os agentes oxidantes, geralmente são utilizados clorito de sódio, ácido peracético e peróxido de hidrogênio, os quais atuam na oxidabilidade dos grupos fenólicos da lignina (REGULY, 1996).

O cloro e seus compostos são amplamente utilizados em escala laboratorial para a remoção de lignina de fibras vegetais. A lignina é oxidada pelo cloro e cloritos, ocorrendo a deslignificação e formação de grupos hidroxila, carbonila e carboxílico, sendo que estes facilitam a solubilização da lignina em posterior tratamento alcalino (mercerização) (DUFRESNE et al., 2000).

Morán et al. (2008) obtiveram celulose nanocristalina por dois diferentes procedimentos, onde em um deles foi realizado tratamento com hidróxido de sódio, peróxido de hidrogênio, borato de sódio, etanol e ácido acético e o segundo tratamento com clorito de sódio, bissulfato de sódio e hidróxido de sódio. Concluíram que o primeiro tratamento possuía muitas etapas e requeria um maior tempo, enquanto que o segundo procedimento resultou em diâmetros com distribuição homogênea e menores defeitos superficiais.

Chattopadhyay (1945) estudou a influência do clorito de sódio na deslignificação da fibra de juta. No estudo, concluiu que o período mínimo de exposição para completa remoção de lignina foi de 4 horas, onde mais de 60 % da lignina foi dissolvida na primeira hora. A temperatura ótima para a deslignificação da fibra foi no intervalo de 60 a 70 °C, e a agitação frequente do balão durante a reação entre as fibras e o clorito de sódio resultou em remoção rápida e completa da lignina e hemicelulose. O pH ótimo para a reação foi de aproximadamente 4.

A celulose microcristalina (CMC) consiste em agregados maiores de celulose (10-50 μm), sendo obtida a partir de tratamento com ácido sulfúrico de fibras de madeira branqueada, seguido de lavagem e secagem. A CMC possui elevado teor de celulose, alta cristalinidade e pode ser aplicada em indústrias farmacêuticas e alimentícias (HUBBE et al., 2008; MOON et

al., 2011). A celulose microfibrilada (CMF) é geralmente obtida a partir de tratamento mecânico de fibras de celulose, sendo aplicado como agente de espessamento em alimentos e indústria cosmética (REBOUILLAT; PLA, 2013).

A celulose nanofibrilada (CNF) consiste em outra forma de nanopartículas de celulose que apresentam diâmetros menores que 100 nm, comprimento em escala micrométrica e é obtida pelo método de fibrilação. Este método consiste em um tratamento mecânico que separa a celulose nanofibrilada das suspensões aquosas por alta tensão de cisalhamento (ZIMMERMANN et al., 2004; ZIMMERMANN et al., 2010). A obtenção da celulose nanofibrilada também pode ser alcançada a partir da combinação de tratamentos mecânicos com enzimáticos (AULIN et al., 2010), a fim de diminuir a energia requerida para a desintegração mecânica (SEHAQUI et al., 2011).

A partir da Tabela 3.4 é possível verificar as diferenças dimensionais entre os diversos tipos estruturais de celulose.

Tabela 3.4: Dimensões de partículas de celulose

Tipo de estrutura de celulose	Diâmetro (nm)	Comprimento (nm)	Relação de aspecto (L/D)
Microfibrilas	2 – 10	> 10000	> 1000
Celulose microfibrilada	10 – 40	> 1000	100 – 150
Celulose nanocristalina	2 – 20	100 – 600	10 – 100
Celulose microcristalina	> 1000	> 1000	~ 1

Fonte: Khalil et al. (2012)

Existe um grande potencial de aplicação de nanocelulose, como na produção de papel de alta qualidade, aplicação em indústria alimentícia como espessante, estabilizante, substituto de gordura e agente texturizante, além de aplicações nas indústrias farmacêutica e automotiva (MANDAL; CHAKRABARTY, 2011).

Referências

- AGARWAL, B.; BROUTMAN, L. **Analysis and performance of fiber composites**. Wiley: New York, 1990.
- AULIN, C.; NETRVAL, J.; WÅGBERG, L.; LINDSTRÖM, T. Aerogels from nanofibrillated cellulose with tunable oleophobicity. **Soft Matter**, v. 6, n. 14, p. 3298-3305, 2010.

BASCH, C. Y.; JAGUS, R. J.; FLORES, S. K. Physical and antimicrobial properties of tapioca starch-HPMC edible films incorporated with nisin and/or potassium sorbate. **Food and Bioprocess Technology**, v. 6, n. 9, p. 2419-2428, 2013.

BEMILLER, J. N.; WHISTLER, R. L. **Starch: Chemistry and Technology**. 3 ed. Academic Press, 2009. 900 p.

BRAS, J.; HASSAN, M. L.; BRUZESSE, C.; HASSAN, E. A.; EL-WAKIL, N. A.; DUFRESNE, A. Mechanical, barrier, and biodegradability properties of bagasse cellulose whiskers reinforced natural rubber nanocomposites. **Industrial Crops and Products**, v. 32, n. 3, p. 627-633, 2010.

BRASIL. Nanocelulose de fibra de coco imaturo. **Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**, Fortaleza, 2010.

BURANOV, A. U.; MAZZA, G. Lignin in straw of herbaceous crops. **Industrial Crops and Products**, v. 28, n. 3, p. 237-259, 2008.

CASTRO, D. O.; FROLLINI, E.; MARINI, J.; RUVOLO-FILHO, A. Preparação e caracterização de biocompósitos baseados em fibra de curauá, biopolietileno de alta densidade (BPEAD) e polibutadieno líquido hidroxilado (PBHL). **Polímeros**, 2013.

CEREDA, M. P. Caracterização dos Resíduos da Industrialização da Mandioca. In: **Industrialização da Mandioca no Brasil**. São Paulo: Paulicéia, 1994. cap. 1, p.11-50.

CEREDA, M. P. Caracterização dos Subprodutos da Industrialização da Mandioca. In: CEREDA, M. P. **Manejo, uso e tratamento de Subprodutos da Industrialização da Mandioca**. São Paulo: Fundação Cargill, v.4, 2001. p.13-37.

CHATTOPADHYAY, H. **A New Method for the Estimation of Cellulose**. Dacca University, 1945. 102 p.

COLOM, X.; CARRASCO, F.; PAGÈS, P.; CAÑAVATE, J. Effects of different treatments on the interface of HDPE/lignocellulosic fiber composites. **Composites Science and Technology**, v. 63, n. 2, p. 161-169, 2003.

D'ALMEIDA, A. L. F. S.; CALADO, V.; BARRETO, D. W.; D'ALMEIDA, J. R. M. Acetylation of loofah fiber (*Luffa cylindrica*). **Polímeros**, v. 15, p. 59-62, 2005.

DUFRESNE, A.; DUPEYRE, D.; VIGNON, M. R. Cellulose microfibrils from potato tuber cells: processing and characterization of starch–cellulose microfibril composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 76, n. 14, p. 2080-2092, 2000.

DUFRESNE, A.; BELGACEM, M. N. Cellulose-reinforced composites: from micro-to nanoscale. **Polímeros**, v. 23, p. 277-286, 2013.

EICHHORN, S.; BAILLIE, C.; ZAFEIROPOULOS, N.; MWAIKAMBO, L.; ANSELL, M.; DUFRESNE, A.; ENTWISTLE, K.; HERRERA-FRANCO, P.; ESCAMILLA, G.; GROOM,

L. Review: current international research into cellulosic fibres and composites. **Journal of Materials Science**, v. 36, n. 9, p. 2107-2131, 2001.

ELLEUCH, M.; BEDIGIAN, D.; ROISEUX, O.; BESBES, S.; BLECKER, C.; ATTIA, H. Dietary fibre and fibre-rich by-products of food processing: Characterisation, technological functionality and commercial applications: A review. **Food Chemistry**, v. 124, n. 2, p. 411-421, 2011.

EMBRAPA. **Mandioca**, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, 2013. Disponível em: < <http://www.cnpmf.embrapa.br/> >. Acesso em: 21 jun 2013.

FENNEMA, O. R.; DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L. Carboidratos. In. **Química de Alimentos de Fennema**. Porto Alegre: Artmed, 2010.

FUJII, M.; HOMMA, T.; MASAYUK, T. Synergism of α -Amylase and Glucosylase on Hydrolysis of Native Starch Granules. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 32, p. 910-915, 1988.

GILBERT, R. D. **Cellulosic polymers, blends and composites**. New York: Hanser, 1994. 244 p.

GÍRIO, F. M.; FONSECA, C.; CARVALHEIRO, F.; DUARTE, L. C.; MARQUES, S.; BOGEL-LUKASIK, R. Hemicelluloses for fuel ethanol: A review. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 13, p. 4775-4800, 2010.

GUERRA, N. B.; DAVID, P. R. D. B. S.; MELO, D. D. D.; VASCONCELOS, A. B. B.; GUERRA, M. R. M. Modificações do método gravimétrico não enzimático para determinar fibra alimentar solúvel e insolúvel em frutos. **Revista de Nutrição**, v. 17, n. 1, p. 45, 2004.

HABIBI, Y.; FOULON, L.; AGUIÉ-BÉGHIN, V.; MOLINARI, M.; DOUILLARD, R. Langmuir–Blodgett films of cellulose nanocrystals: Preparation and characterization. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 316, n. 2, p. 388-397, 2007.

HUBBE, M. A.; ROJAS, O. J.; LUCIA, L. A.; SAIN, M. Cellulosic nanocomposites: a review. **BioResources**, v. 3, n. 3, p. 929-980, 2008.

IAL. Métodos químicos e físicos para análise de alimentos. In. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz**. 3. São Paulo: IMESP, v.1, 2008. p.42-43.

IBGE. **Estatística de Produção Agrícola**, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2013. Disponível em: < http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/lspa/lspa_201303comentarios.pdf >. Acesso em: 14 out 2014.

JOHN, M. J.; ANANDJIWALA, R. D. Recent developments in chemical modification and characterization of natural fiber-reinforced composites. **Polymer Composites**, v. 29, n. 2, p. 187-207, 2008.

KACZMARCZYK, M. M.; MILLER, M. J.; FREUND, G. G. The health benefits of dietary fiber: Beyond the usual suspects of type 2 diabetes mellitus, cardiovascular disease and colon cancer. **Metabolism**, v. 61, n. 8, p. 1058-1066, 2012.

KHALIL, H. P. S. A.; BHAT, A. H.; IREANA YUSRA, A. F. Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: a review. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 2, p. 963-979, 2012.

KOBLITZ, M. G. B. **Bioquímica de Alimentos: Teoria e Aplicações Práticas**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2008. 242 p.

LEITE, M. C. A. M.; FURTADO, C. R. G.; COUTO, L. O.; OLIVEIRA, F. L. B. O.; CORREIA, T. R. Avaliação da biodegradação de compósitos de poli(ϵ -caprolactona)/fibra de coco verde. **Polímeros**, p. 339-344, 2010.

LEONEL, M. Caracterização da Fibra e Uso do Farelo de Mandioca como Base para Produtos Dietéticos. In: CEREDA, M. P. **Manejo, uso e tratamento de Subprodutos da Industrialização da Mandioca**. São Paulo: Fundação Cargill, v.4, 2001. cap. 17, p.221-228.

LEONEL, M.; CEREDA, M. P. Avaliação da concentração de pectinase no processo de hidrólise-sacarificação do farelo de mandioca para obtenção de etanol. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 20, n. 2, p. 220, 2000.

LEONEL, M.; CEREDA, M. P.; ROAU, X. Aproveitamento do resíduo da produção de etanol a partir de farelo de mandioca, como fonte de fibras dietéticas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 19, n. 2, p. 241, 1999.

LÉVÊQUE, E.; JANEČEK, Š.; HAYE, B.; BELARBI, A. Thermophilic archaeal amylolytic enzymes. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 26, n. 1, p. 3-14, 2000.

LIMA, M. M. S.; BORSALI, R. Rodlike cellulose microcrystals: structure, properties, and applications. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 25, n. 7, p. 771-787, 2004.

LOPES, F. F. M.; ARAÚJO, G. T.; LUNA, S.; NASCIMENTO, J. W. B.; SILVA, V. R. Modificação das Propriedades das Fibras de Curauá por Acetilação. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 15, n. 3, p. 316-312, 2011.

LUZ, S. M. D.; GONÇALVES, A. R.; DEL'ARCO JR, A. P. Microestrutura e propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno reforçado com celulose de bagaço e palha de cana. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 11, p. 101-110, 2006.

MACHADO, B. A. S.; NUNES, I. L.; PEREIRA, F. V.; DRUZIAN, J. I. Development and evaluation of the effectiveness of biodegradable films of cassava starch with nanocelulose as reinforcement and yerba mate extract as an additive antioxidant. **Ciência Rural**, v. 42, n. 11, p. 2085-2091, 2012.

MAIA, T. F.; MULINARI, D. R. Influência do tolueno na modificação química das fibras de bagaço de cana-de-açúcar. **Cadernos UniFOA**, v. 16, p. 29-35, 2011.

MAIEVES, H. A.; OLIVEIRA, D. C. D.; FRESCURA, J. R.; AMANTE, E. R. Selection of cultivars for minimization of waste and of water consumption in cassava starch production. **Industrial Crops and Products**, v. 33, n. 1, p. 224-228, 2011.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 31, n. 1, p. 137-156, 2010.

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.

MARTINS, M. A.; TEIXEIRA, E. M.; CORRÊA, A. C.; FERREIRA, M.; MATTOSO, L. H. Extraction and characterization of cellulose whiskers from commercial cotton fibers. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 24, p. 7858-7864, 2011.

MATTHEWS, F. L.; RAWLINGS, R. D. **Composite Materials: Engineering and Science**. Elsevier, 1999.

MIAO, M.; JIANG, B.; ZHANG, T.; JIN, Z.; MU, W. Impact of mild acid hydrolysis on structure and digestion properties of waxy maize starch. **Food Chemistry**, v. 126, n. 2, p. 506-513, 2011.

MIHINDUKULASURIYA, S.; LIM, L.-T. Nanotechnology development in food packaging: A review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 40, n. 2, p. 149-167, 2014.

MOON, R. J.; MARTINI, A.; NAIRN, J.; SIMONSEN, J.; YOUNGBLOOD, J. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 7, p. 3941-3994, 2011.

MORAN, J. I.; ALVAREZ, V. A.; CYRAS, V. P.; VAZQUEZ, A. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. **Cellulose**, v. 15, n. 1, p. 149-159, 2008.

MOTHÉ, C. G.; ARAUJO, C. R. D. Thermal and mechanical characterization of polyurethane composites with Curaua fibers. **Polímeros**, v. 14, p. 274-278, 2004.

NAIR, M. P. D.; PADMAJA, G.; SAJEEV, M. S.; SHERIFF, J. T. Bioconversion of Cellulose-Starch Waste from Cassava Starch Industries for Ethanol Production: Pretreatment Techniques and Improved Enzyme Systems. **Industrial Biotechnology**, v. 8, n. 5, p. 300-308, 2012.

O'SULLIVAN, A. C. Cellulose: the structure slowly unravels. **Cellulose**, v. 4, n. 3, p. 173-207, 1997.

PADILHA, A. F. **Materiais de engenharia**. 2. Hemus, 1997. 349 p.

PAIVA, J. M. F. D.; FROLLINI, E. Unmodified and Modified Surface Sisal Fibers as Reinforcement of Phenolic and Lignophenolic Matrices Composites: Thermal Analyses of Fibers and Composites. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 291, n. 4, p. 405-417, 2006.

PAVIA, D.; LAMPMAN, G.; KRIZ, G.; VYVYAN, J. **Introduction to spectroscopy**. Cengage Learning, 2008.

PEREIRA, A. L. S.; NASCIMENTO, D. M. D.; MORAIS, J. P. S.; VASCONCELOS, N. F.; FEITOSA, J.; BRÍGIDA, A. I. S.; ROSA, M. D. F. Improvement of polyvinyl alcohol properties by adding nanocrystalline cellulose isolated from banana pseudostems. **Carbohydrate Polymers**, 2014.

RAMOS, L. P. The chemistry involved in the steam treatment of lignocellulosic materials. **Química Nova**, v. 26, p. 863-871, 2003.

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**, v. 4, p. 165, 2013.

REDDY, M. M.; VIVEKANANDHAN, S.; MISRA, M.; BHATIA, S. K.; MOHANTY, A. K. Biobased plastics and bionanocomposites: Current status and future opportunities. **Progress in Polymer Science**, v. 38, n. 10–11, p. 1653-1689, 2013.

REGULY, J. C. **Biotecnologia dos Processos Fermentativos**. Pelotas: UFPel, 1996. 327 p.

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.

RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A. G. **Química de Alimentos**. São Paulo: Blucher, 2007.

ROSA, M. F.; MEDEIROS, E. S.; MALMONGE, J. A.; GREGORSKI, K. S.; WOOD, D. F.; MATTOSO, L. H. C.; GLENN, G.; ORTS, W. J.; IMAM, S. H. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, n. 1, p. 83-92, 2010.

SATYANARAYANA, K. G.; GUIMARÃES, J. L.; WYPYCH, F. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part I: Source, production, morphology, properties and applications. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 38, n. 7, p. 1694-1709, 2007.

SATYANARAYANA, K. G.; ARIZAGA, G. G. C.; WYPYCH, F. Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers—An overview. **Progress in Polymer Science**, v. 34, n. 9, p. 982-1021, 2009.

SEHAQUI, H.; ZHOU, Q.; BERGLUND, L. A. High-porosity aerogels of high specific surface area prepared from nanofibrillated cellulose (NFC). **Composites Science and Technology**, v. 71, n. 13, p. 1593-1599, 2011.

SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v. 32, p. 661-671, 2009.

SPINACE, M. A.; LAMBERT, C. S.; FERMOSELLI, K. K.; DE PAOLI, M.-A. Characterization of lignocellulosic curaua fibres. **Carbohydrate Polymers**, v. 77, n. 1, p. 47-53, 2009.

SUFRAMA. Amido de Mandioca. **Projeto Potencialidades Regionais - Estudo de Viabilidade Econômica**, Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior. Superintendência da Zona Franca de Manaus, 2003. Disponível em: <<http://www.suframa.gov.br>>. Acesso em: 21 jun 2013.

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.

TEIXEIRA, E. D. M.; PASQUINI, D.; CURVELO, A. A.; 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.

UTO, T.; HOSOYA, T.; HAYASHI, S.; YUI, T. Partial crystalline transformation of solvated cellulose III crystals, reproduced by theoretical calculations. **Cellulose**, v. 20, n. 2, p. 605-612, 2013.

VALLEJOS, M. E.; CURVELO, A. A. S.; TEIXEIRA, E. M.; MENDES, F. M.; CARVALHO, A. J. F.; FELISSIA, F. E.; AREA, M. C. Composite materials of thermoplastic starch and fibers from the ethanol–water fractionation of bagasse. **Industrial Crops and Products**, v. 33, n. 3, p. 739-746, 2011.

VENTURA, A. M. F. M. Os Compósitos e a sua aplicação na Reabilitação de Estruturas metálicas. **Ciência & Tecnologia dos Materiais**, v. 21, p. 10-19, 2009.

WOICIECHOWSKI, A. L.; NITSCHKE, S.; PANDEY, A.; SOCCOL, C. R. Acid and enzymatic hydrolysis to recover reducing sugars from cassava bagasse: an economic study. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 45, p. 393-400, 2002.

ZIMMERMANN, T.; BORDEANU, N.; STRUB, E. Properties of nanofibrillated cellulose from different raw materials and its reinforcement potential. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, n. 4, p. 1086-1093, 2010.

ZIMMERMANN, T.; PÖHLER, E.; GEIGER, T. Cellulose fibrils for polymer reinforcement. **Advanced Engineering Materials**, v. 6, n. 9, p. 754-761, 2004.

ZINI, E.; BAIARDO, M.; ARMELAO, L.; SCANDOLA, M. Biodegradable Polyesters Reinforced with Surface-Modified Vegetable Fibers. **Macromolecular Bioscience**, v. 4, n. 3, p. 286-295, 2004.

4. CAPÍTULO 2: EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA FIBRA DO BAGAÇO DE MANDIOCA

4.1. Resumo

O bagaço de mandioca (BM) consiste em um dos resíduos de fecularias, resultando em um problema quanto a sua destinação. O mesmo é composto, basicamente, por amido e fibras, sendo que estes componentes podem apresentar alto valor agregado. O objetivo deste trabalho foi caracterizar o bagaço de mandioca, hidrolisá-lo enzimaticamente obtendo a fibra do bagaço de mandioca (FBM), caracterizá-la, bem como avaliar a eficiência da hidrólise enzimática. O BM e a FBM foram caracterizados físico-quimicamente, quanto à porção fibrosa, além de análises térmicas, colorimétricas, microscópicas e cristalinas. A hidrólise do amido do BM, como esperado, causou redução do teor de amido e o aumento do teor de fibras na FBM. Os teores de celulose e lignina aumentaram na FBM, enquanto o valor de hemicelulose diminuiu a zero devido a mesma ter sido eliminada durante a hidrólise enzimática. As imagens microscópicas obtidas em microscópio eletrônico de varredura (MEV) comprovaram a eficiência da extração da fibra.

Palavras-chave: Amido, fibra, celulose, hemicelulose, lignina.

4.2. Abstract

Cassava bagasse (BM) consists of a byproduct from starch manufacturers and its destination is sometimes a difficult task to be managed. This byproduct is basically composed of starch and fibers, that may have high added value. The aim of this study was to characterize the cassava bagasse, hydrolyzing it enzymatically obtaining the fiber of cassava bagasse (FBM), characterize it and evaluate the efficiency of enzymatic hydrolysis. The BM and the FBM were physicochemically characterized as the fibrous portion, besides thermal, colorimetric and microscopic analyses as well as its crystallinity behavior was also checked. Starch hydrolysis of BM, as expected, caused a decrease on starch content and an increase on fiber content in FBM. The content of cellulose and lignin in FBM increased, while the amount of hemicellulose decreased to zero because it has been eliminated during the enzymatic hydrolysis. Microscopic images obtained with a scanning electron microscope (SEM) proved the efficiency of the fiber concentration.

Keywords: Starch, fiber, cellulose, hemicellulose, lignin.

4.3. Introdução

A mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) é uma cultura agrícola largamente encontrada em países tropicais como o Brasil (PASQUINI et al., 2010), rica em amido, além de conter porções de proteínas, lipídios, fibras lignocelulósicas e outros açúcares (TEIXEIRA et al., 2009). O bagaço de mandioca é o resíduo de fecularias obtido durante as etapas de tamisação e centrifugações para obtenção do amido (DIAN et al., 2009), onde as indústrias que obtém o amido geram milhares de toneladas de bagaço de mandioca por dia como resíduo sólido do processo (WOICIECHOWSKI et al., 2002). A composição do bagaço de mandioca é dependente da sua origem, porém consiste basicamente de amido residual (40-60 %), que não foi extraído a partir das raízes de mandioca, e fibras (15-50 %) com pequenas quantidades de proteínas e lipídios (PANDEY et al., 2000; TEIXEIRA et al., 2005). O mesmo, geralmente, é doado a agricultores ou a tonelada vendida por cerca de US\$ 5, visando a alimentação animal (LACERDA et al., 2009), no entanto apresenta alto potencial para atuar como substrato alternativo, como por exemplo, em bioprocessos, além de reduzir a poluição ambiental (SOCCOL; VANDENBERGHE, 2003).

As fibras lignocelulósicas ou fibras naturais consistem em microfibrilas de celulose associadas com hemicelulose e lignina (DUFRESNE; BELGACEM, 2013). A celulose está presente na parede celular dos vegetais superiores e é o composto orgânico com maior frequência na natureza, sendo um homopolímero linear composto por unidades de glucose unidas por ligações glicosídicas β -1,4 (TOMINAGA et al., 2011). A hemicelulose consiste de cadeias ramificadas de pequenas moléculas constituídas por unidades de xilose, arabinose, galactose, manose e ramnose; possui característica hidrofílica, solúvel em reagentes alcalinos e facilmente hidrolisada por ácidos. A lignina é formada por unidades de fenilpropano e possui características amorfa (JOHN; THOMAS, 2008).

A hidrólise enzimática do bagaço de mandioca gera duas frações, sendo uma líquida composta por açúcares solúveis, basicamente glucose proveniente da hidrólise do amido, e uma fração sólida composta por celulose insolúvel e fibras (WOICIECHOWSKI et al., 2002). Alguns estudos demonstram que o hidrolisado pode também ser utilizado para produção de ácido cítrico e fumárico (PANDEY et al., 2000). Se comparada com a hidrólise ácida, a hidrólise enzimática é mais lenta e a hidrólise completa dificultada, porém a hidrólise enzimática não afeta os componentes da parede celular (celulose, hemicelulose e lignina), como ocorre na hidrólise ácida (LACERDA et al., 2009).

A fibra dietética ou fibra alimentar, para os seres humanos, é definida como porções comestíveis resistentes à digestão e absorção no intestino delgado com fermentação parcial ou completa no intestino grosso, sendo composta por polissacarídeos, oligossacarídeos, lignina e substâncias vegetais associadas, promovendo efeitos fisiológicos benéficos (HA et al., 2000; AACC, 2001).

O objetivo deste trabalho foi hidrolisar enzimaticamente o bagaço de mandioca para obter a fibra e caracterizar físico-quimicamente o bagaço de mandioca e a fibra do bagaço de mandioca.

4.4. Materiais e Métodos

4.4.1. Material

O bagaço de mandioca (BM) utilizado foi doado pela empresa Amidos Pasquini (Nova Esperança, PR, Brasil) na forma úmida, sendo que o mesmo foi seco em estufa com circulação e renovação de ar (TECNAL TE394/2, Piracicaba, SP, Brasil) a 60 °C/24 h, moído e reduzido a 60 mesh em peneira apropriada. A fibra do bagaço de mandioca (FBM) foi obtida por hidrólise enzimática por meio de enzimas amilolíticas (Novozymes, Araucária, PR, Brasil). Os reagentes utilizados nas análises foram: álcool etílico (C_2H_6O , Jand Química, Jandira, SP, Brasil), acetona (C_3H_6O , Dinâmica, Diadema, SP, Brasil) e ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 72 %, v/v, Synth, Diadema, SP, Brasil).

4.4.2. Métodos

Hidrólise enzimática

A hidrólise enzimática foi realizada com duas enzimas, Termamyl[®] e AMG[®] (Novozymes, Araucária, PR, Brasil). A Termamyl[®] foi utilizada na proporção de 0,5 kg de enzima/tonelada de amido, com suplementação de 60 ppm de cálcio na forma de $CaCl_2$. As condições ideais para ação desta enzima foram: pH 6,0, temperatura de 90 a 95 °C/1 h. A AMG[®] foi utilizada na proporção de 1,13 kg de enzima por tonelada de amido, em condições de pH 4,5 e temperatura de 60 °C/24 h, sob agitação em banho metabólico Dubnoff (Tecnal TE-053, Piracicaba, SP, Brasil). A dispersão parcialmente hidrolisada foi filtrada em bomba a vácuo (TECNAL TE-058, Piracicaba, SP, Brasil) com lavagem da massa sólida com água. A porção sólida foi seca em estufa (TECNAL TE394/2, Piracicaba, SP, Brasil) a 45 °C/72 h e o sobrenadante utilizado para determinação de açúcares pela metodologia de glucose-oxidase

(GOD) em espectrofotômetro UV-visível (Shimadzu, UVmini-1240, Quioto, Japão) (DEMIATE et al., 2001; SURMELY et al., 2003).

Composição centesimal

A composição centesimal do bagaço consistiu na determinação de umidade, proteínas, lipídios, cinzas, amido e carboidratos. Para a determinação da umidade (AOAC 934.01), aproximadamente cinco gramas de amostra foram colocados em estufa (ODONTOBRAS EL-1.4, Ribeirão Preto, SP, Brasil) a 105 °C até obtenção de peso constante (AOAC, 2000b). A análise de proteínas (AOAC 920.87) foi realizada pelo método de micro Kjeldahl a partir das etapas de digestão, destilação e titulação da amostra, obtendo a quantidade de nitrogênio, onde o teor proteico foi quantificado multiplicando o resultado por 6,25 (AOAC, 2000b). O teor de lipídios foi quantificado por refluxo por quatro horas em extrator Soxhlet com hexano, seguido por secagem do balão em estufa (ODONTOBRAS EL-1.4, Ribeirão Preto, SP, Brasil) a 105 °C/12 h, sendo o teor de lipídios quantificado por variação gravimétrica (IAL, 2008). As cinzas (AOAC 942.05) foram determinadas por meio de incineração de aproximadamente cinco gramas de amostra em cadinho de porcelana em mufla (JUNG 2310, Blumenau, SC, Brasil) a 550 °C/6 h (AOAC, 2000b). A quantidade de amido nas amostras foi determinada segundo Demiate et al. (2001) que consiste em tratar as amostras com enzimas amilolíticas de modo a quebrar o amido em unidades de glucose, sendo realizada a análise de CLAE-IR do sobrenadante.

O sistema de cromatografia líquida de alta eficiência acoplado ao detector de índice de refração (CLAE-IR) estava equipado com uma bomba quaternária (Waters 2695 Alliance, Milford, MA, EUA), degaseificador, auto injetor, e detector de índice de refração Waters RI 2414 (Milford, MA, EUA), e os dados cromatográficos foram adquiridos usando o software Empower[®] 2. As amostras foram analisadas por meio de uma coluna de troca iônica sob condição isocrática com água tipo 1 (Milli-Q[®] Integral, Millipore[®], São Paulo, SP, Brasil). O volume de injeção foi de 10 µL e a taxa de fluxo de 0,5 mL min⁻¹. A temperatura da coluna foi mantida a 80 °C e o detector a 50 °C. A detecção da amostra foi realizada por comparação dos tempos de retenção de padrões, sendo que o teor de amido foi quantificado a partir da intensidade obtida na análise de CLAE-IR (ZIELINSKI et al., 2014). Os carboidratos foram calculados por diferença (100 – (umidade + proteínas + lipídios + cinzas + amido)).

As análises de composição centesimal foram realizadas a partir de um delineamento inteiramente casualizado expressos com as médias e seus respectivos desvios padrão e coeficientes de variação.

Caracterização da porção fibrosa

As análises de fibra dietética total (FDT), fibra dietética insolúvel (FDI) e fibra dietética solúvel (FDS) foram realizadas de acordo com a metodologia AOAC 991.43 (1995) e estão representadas na Figura 4.1. Para a obtenção de FDT foi realizado um tratamento enzimático (α -amilase, protease e amiloglucosidase – K-TDFR, Megazyme, Wicklow, Irlanda), sendo o material digerido filtrado em cadinho de fundo poroso com celite, lavado com etanol 78 e 95 % (v/v), e após secagem e pesagem, realizou-se, com uma duplicata, a análise de proteínas (AOAC 920.87) e com a outra, a análise de cinzas (AOAC 942.05) (AOAC, 2000b).

Para a determinação de FDI, o material digerido enzimaticamente foi filtrado com água a 70 °C, sendo o sobrenadante reservado para FDS. Em seguida, o resíduo foi filtrado em cadinho de fundo poroso com celite lavando com porções de etanol 78 e 95 % (v/v), seco e pesado, sendo em seguida utilizado duplicatas para determinação de proteínas e cinzas.

A quantificação de FDS foi realizada a partir do sobrenadante de FDI, precipitando com quatro volumes de etanol 95 % (v/v) por uma hora. Em seguida, o resíduo foi filtrado da mesma maneira como para FDI.

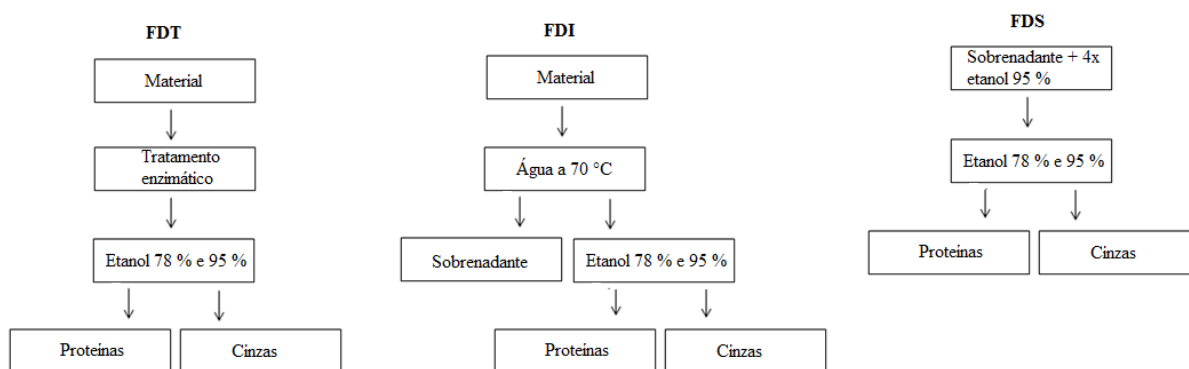


Figura 4.1: Fluxograma para determinação de FDT, FDI e FDS

A análise de fibra detergente neutro (FDN) foi realizada segundo Van Soest et al. (1991) com filtração em cadinho de fundo poroso que consistiu em refluxar a amostra (1 g) com detergente neutro por 1 h, seguido de filtração com lavagem com água quente e acetona,

sendo o resíduo seco, pesado e incinerado em mufla (JUNG 2310, Blumenau, SC, Brasil) para determinar as cinzas, quantificando por diferença o teor de FDN (celulose, hemicelulose e lignina) na amostra.

A fibra detergente ácido foi determinada segundo a metodologia AOAC 973.18 (AOAC, 2000a) que consiste em realizar os mesmos procedimentos de FDN, quantificando os teores de celulose e lignina na amostra.

Para quantificar a lignina foi realizado um tratamento no resíduo de FDA, onde os cadinhos com os resíduos foram lavados com H_2SO_4 72 % (v/v), sendo a celulose arrastada pelo ácido e após secagem e pesagem, determinado o teor de lignina na amostra (RATTANACHOMSRI et al., 2009). A Figura 4.2 apresenta um fluxograma com as etapas das análises de FDN e FDA.

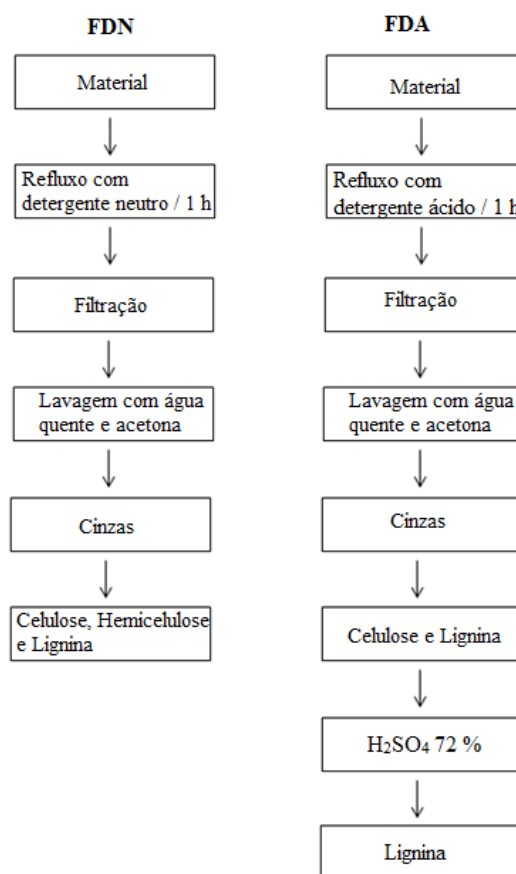


Figura 4.2: Fluxograma para determinação de FDN e FDA

Análise de Cor

A determinação da cor do BM e FBM foi obtida a partir de um colorímetro portátil MiniScan EZ 4500L (HunterLab, USA) com sistema CIEL L^* , a^* e b^* , onde os valores de L^*

(luminosidade ou brilho) variam do preto (0) ao branco (100), a^* do verde (-60) ao vermelho (+60) e b^* do azul (-60) ao amarelo (+60) (FALADE; ONYEOZIRI, 2012).

Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A partir desta análise foi possível verificar a temperatura de gelatinização do amido presente no bagaço de mandioca, sendo que 2 mg de amostra (base seca) foram pesados em cadinhos de alumínio e adicionado água destilada (1:6, bagaço/fibra:água), resultando em uma dispersão que repousou durante 40 minutos para obter equilíbrio. Os recipientes foram fechados com tampas apropriadas, a fim de evitar a perda de água durante o aquecimento. O dispositivo de DSC utilizado foi o TA Q-200 (TA Instruments, New Castle, DE, EUA) e foi programado para taxa de aquecimento a $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, de 30 a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. O equipamento foi calibrado com padrão de índio (99,99 %, ponto de fusão de $156,6\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\Delta H_{\text{fusão}} = 28,56\text{ J g}^{-1}$). Os cadinhos de alumínio utilizados foram selados (amostra e referência), obtendo curvas endotérmicas com as temperaturas de início e o correspondente pico, bem como as entalpias de transição (J g^{-1}) (VATANASUCHART et al., 2005).

Termogravimetria (TG)

A análise termogravimétrica das amostras (8,5-9,0 mg, previamente secas a $105\text{ }^{\circ}\text{C}/1\text{ h}$) foi realizada em um instrumento TGA-50 Shimadzu (Shimadzu Corporation, Quioto, Japão). Programas de temperatura foram executados a partir de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ até $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ a uma taxa de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, sob atmosfera de ar comprimido (100 mL min^{-1}).

Difração de Raios X

A cristalinidade do BM e da FBM foi verificada por difração de raios X. Os difratogramas de raios X foram coletados em um equipamento Rigaku Ultima IV (Rigaku, Tóquio, Japão) com $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,544\text{ \AA}$) da radiação a 40 kV e 20 mA (BENINCA et al., 2008). A análise foi realizada a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ em um intervalo de ângulo 2θ de $7\text{--}30\text{ }^{\circ}$ com um período de medição de $5\text{ s}/2\theta$.

Espectroscopia na Região de Infravermelho Médio (FTIR)

Os espectros de infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro Shimadzu FTIR 8400 (Shimadzu Corporation, Quioto, Japão) na região $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, com as amostras adequadamente dispersas em pastilhas de KBr, tal como descrito por Demiate et al. (2000).

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia dos grânulos de amido e das fibras foi examinada em um microscópio eletrônico de varredura (Tescan, VEGA 3, Brno, República Checa). Todas as amostras foram recobertas com ouro e examinadas no microscópio eletrônico de varredura sob uma tensão de aceleração de 25 kV e ampliação de 1000x.

4.4.3. Análise Estatística

A diferença estatística foi avaliada por análise de variância (ANOVA), considerando-se o nível de significância estatística ($p < 0,05$). A homogeneidade foi determinada pelo teste de Brown-Forsythe ($p \geq 0,05$). Os resultados dos procedimentos experimentais foram avaliados por análise de variância, seguido pelo teste de Fisher. Todas as análises estatísticas foram realizadas utilizando o software STATISTICA 8.0 (Statsoft Inc., Tulsa, OK, EUA).

4.5. Resultados e Discussão

Os resultados das análises físico-químicas do BM e da FBM estão dispostos na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Análises físico-químicas das amostras de BM e FBM

	BM (%)	CV (%)	FBM (%)	CV (%)	p-Brown-Forsythe *	p-Anova**
UMIDADE	7,87 ± 0,23 ^a	0,03	6,61 ± 0,08 ^b	0,01	0,44	<0,001
CINZAS	2,12 ± 0,32 ^a	0,15	0,36 ± 0,00 ^b	0,01	0,33	<0,001
PROTEÍNAS	2,92 ± 0,41	0,14	2,33 ± 0,14	0,06	0,51	0,09
LIPÍDIOS	0,29 ± 0,04	0,12	0,21 ± 0,03	0,15	0,85	0,05
AMIDO	49,18 ± 0,23 ^a	0,004	10,15 ± 0,04 ^b	0,004	0,40	<0,001
CARBOIDRATOS	37,62	-	80,34	-	-	-

* Teste de Homogeneidade (Brown-Forsythe).

** Análise de Variância obtida pelo teste de ANOVA.

***Diferentes letras na mesma linha representam diferença estatística nos resultados de acordo com o teste de Fisher ($p < 0,05$).

Dados com p-Anova $\geq 0,05$ não receberam letras para representar diferença estatística.

De acordo com a Tabela 4.1 os teores de umidade, cinzas e amido foram significativamente diferentes entre as amostras de BM e FBM. Em um estudo da composição físico-química do bagaço de mandioca, Lima e colaboradores (2008) obtiveram menores teores de proteínas (1,95 %) e cinzas (1,62 %) em comparação aos resultados apresentados neste trabalho, porém maiores teores de lipídios (0,6 %) e carboidratos totais (97,10 %), sendo

este último resultante da soma dos teores de carboidratos e amido, resultando em 86,8 %, no presente trabalho.

Como pôde ser observado nos resultados das análises físico-químicas, a hidrólise do amido não foi completa, visto que uma pequena parte do amido ainda estava presente na fibra, porém o conteúdo de carboidratos foi aumentado, sendo este teor relacionado com a presença da fibra na amostra.

Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE-IR)

A análise por cromatografia líquida para açúcares fornece a concentração do monossacarídeo analisado, onde quanto maior o pico ou área obtidos, maior a concentração de açúcar presente na amostra. O amido é composto por moléculas de glucose que formam os polissacarídeos amilose e amilopectina; sendo assim, a FBM obtida após a hidrólise do amido deve apresentar menor pico referente a glucose. Os cromatogramas obtidos por CLAE-IR para as análises de açúcares das amostras de BM e FBM estão representados na Figura 4.3.

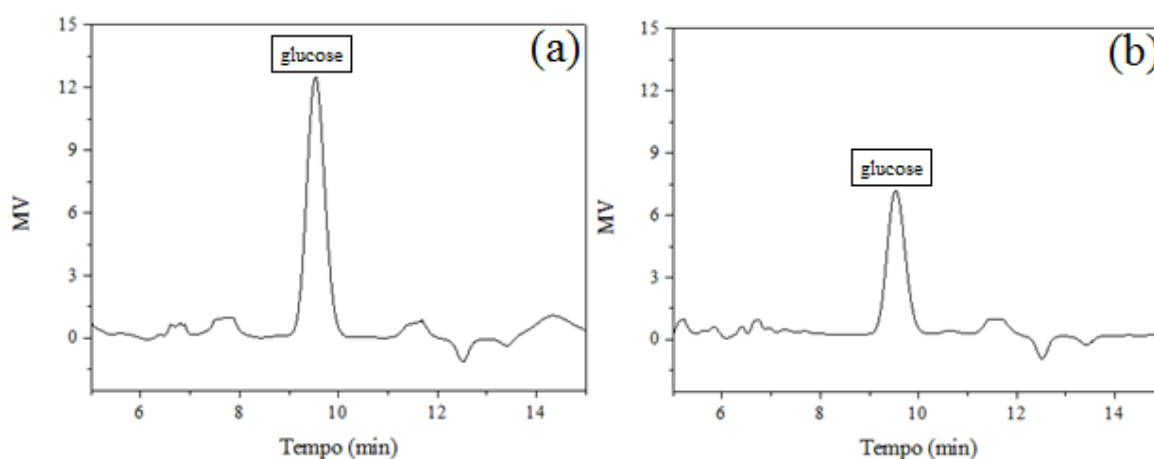


Figura 4.3: Cromatogramas de análise de glucose por CLAE-IR das amostras: (a) BM e (b) FBM

Zielinski et al. (2014), trabalhando nas mesmas condições e com o mesmo sistema cromatográfico, obteve tempo de retenção da glucose em 9,42 minutos, enquanto o tempo de retenção obtido neste trabalho foi de 9,54, corroborando com os dados dos autores. Sendo assim, a área do pico referente a Figura 4.3a é maior se comparada com a Figura 4.3b, confirmando a eficiência da hidrólise enzimática do amido.

Porção fibrosa

A FDT consiste na soma de FDS e FDI, sendo que FDS corresponde aos teores de gomas, pectinas e algumas hemiceluloses presentes na amostra, enquanto FDI quantifica os teores de celulose, lignina e a maioria das hemiceluloses. O valor de FDN corresponde a celulose, hemicelulose e lignina presente na amostra, enquanto FDA corresponde somente a celulose e lignina. Os resultados referentes à análise da porção fibrosa do BM e da FBM estão dispostos na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Resultados da porção fibrosa do BM e da FBM

	BM (%)	CV (%)	FBM (%)	CV (%)	p-Brown-Forsythe*	p-Anova**
FDT	41,89 ± 0,35 ^b	0,01	85,52 ± 0,84 ^a	0,01	0,38	<0,001
FDI	38,87 ± 0,13 ^b	0,00	79,44 ± 1,02 ^a	0,01	0,22	<0,001
FDS	3,02 ± 0,76	0,26	3,61 ± 0,22	0,06	0,46	0,18
FDN	45,20 ± 9,16 ^b	0,20	61,47 ± 0,53 ^a	0,01	0,13	<0,001
FDA	28,24 ± 5,65 ^b	0,20	63,11 ± 0,69 ^a	0,01	0,16	<0,001
CELULOSE	26,09 ± 8,31 ^b	0,40	51,52 ± 2,80 ^a	0,05	0,29	<0,001
HEMICELULOSE	16,91 ± 3,55 ^a	0,21	0,00 ± 0,00 ^b	0,00	0,13	<0,001
LIGNINA	7,43 ± 2,67	0,36	11,59 ± 2,11	0,18	0,74	0,10

* Teste de Homogeneidade (Brown-Forsythe).

** Análise de Variância obtida pelo teste de ANOVA.

***Diferentes letras na mesma linha representam diferença estatística nos resultados de acordo com o teste de Fisher ($p < 0,05$).

Dados com p -Anova $\geq 0,05$ não receberam letras para representar diferença estatística.

De acordo com a Tabela 4.2, os teores de fibras foram aumentados para a FBM em comparação com o BM, onde para os teores de FDT e FDI o teor praticamente dobrou, porém o teor de FDS não aumentou significativamente. Os valores referentes a celulose e lignina aumentaram para a FBM em comparação com o BM.

Em pré-tratamentos ácidos e básicos a camada de hemicelulose pode ser degradada, porém o formato das fibras continua preservado. Sendo assim, na hidrólise enzimática realizada neste estudo, a hemicelulose foi removida ao entrar em contato com o ácido para reduzir o pH do meio, motivo pelo qual o teor de FDA foi maior que o teor de FDN para a FBM (MACEDO JÚNIOR et al., 2007; TAHERZADEH; KARIMI, 2007; LUZ et al., 2008; OGEDA; PETRI, 2010), resultando em teor nulo de hemicelulose na FBM.

Dian et al. (2009) obtiveram valores de FDN de 32,82 % e de FDA de 24,92 % para o BM, enquanto Ramos et al. (2000) avaliaram a composição do BM, sendo FDN de 34,90 % e FDA igual a 29,36 %. Estes dados corroboram com este trabalho para os teores de FDA, porém os valores de FDN foram distintos, resultando em um maior teor de hemicelulose na

amostra de BM estudada, entretanto estes teores podem variar dependendo da origem da matéria prima utilizada.

Análise de cor

A colorimetria indica a luminosidade e a cor predominante nas amostras. A luminosidade pode ser verificada a partir do parâmetro L^* que varia do preto ao branco, enquanto que o parâmetro a^* indica variação entre as cores vermelho e verde, e o b^* indica variação entre as cores amarelo e azul. Os parâmetros verificados para as amostras BM e FBM estão dispostos na Tabela 4.3.

	BM	FBM	p-Brown-Forsythe**	p-Anova***
L^*	$74,64 \pm 0,25^a$	$62,34 \pm 0,14^b$	0,52	<0,0001
a^*	$4,14 \pm 0,03^b$	$5,47 \pm 0,04^a$	0,85	<0,0001
b^*	$14,38 \pm 0,06^b$	$15,56 \pm 0,06^a$	1,00	<0,0001

** Teste de Homogeneidade (Brown-Forsythe).

*** Análise de Variância obtida pelo teste de ANOVA.

Diferentes letras na mesma linha representam diferença estatística nos resultados de acordo com o teste de Fisher ($p < 0,05$).

A FBM apresenta um menor valor de L^* (62,34) devido a remoção do amido que proporcionava ao BM um maior valor de L^* (74,64), além de maiores valores dos parâmetros a^* e b^* . Segundo Lamberts et al. (2008), este efeito ocorre em farinhas com elevados teores de fibras resultando em maior escurecimento. Os parâmetros a^* e b^* apresentaram valores similares para as duas amostras, onde para a^* tendem a neutralidade entre vermelho e verde, e para b^* as amostras tendem a cor amarela.

A diferença na coloração entre o BM e a FBM pode ser visualizada na Figura 4.4.



Figura 4.4: Imagens das amostras: (a) BM e (b) FBM

A partir da Figura 4.4 pode-se observar que a hidrólise removeu o amido que proporcionava maior brancura à amostra (a), enquanto que a amostra (b) apresentou menor luminosidade devido a coloração escura característica de materiais fibrosos.

DSC

A partir da análise por DSC pode-se verificar a temperatura de gelatinização, bem como as temperaturas de início e fim, além da entalpia de gelatinização. A Figura 4.5 e a Tabela 4.4 apresentam os resultados obtidos para BM e FBM.

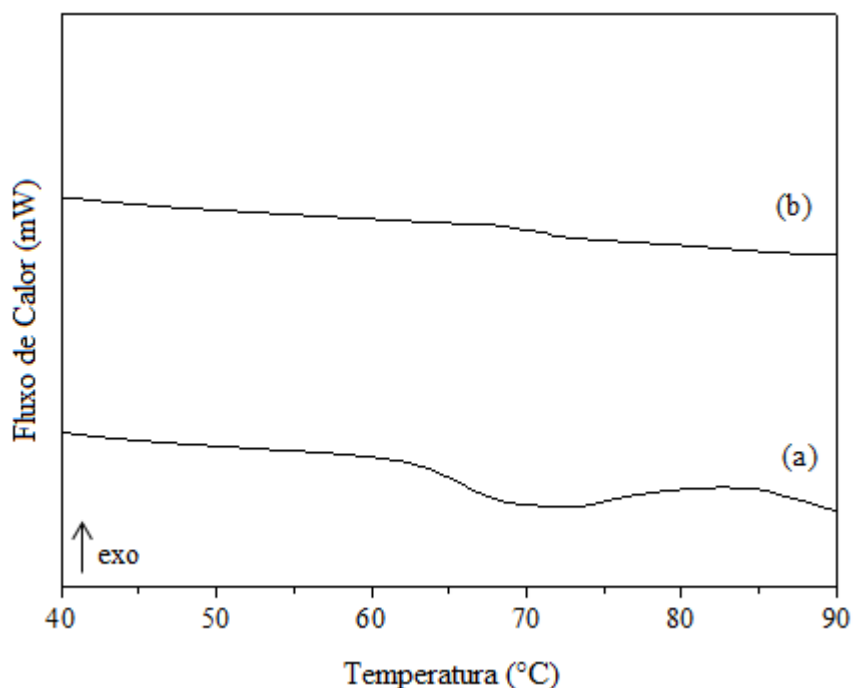


Figura 4.5: Curvas de DSC das amostras: (a) BM e (b) FBM

A análise demonstrou que a hidrólise enzimática foi satisfatória, visto que apenas a amostra de BM apresentou pico de gelatinização, característico de amostras que contém amido.

Tabela 4.4: Análise de DSC das amostras: (a) BM e (b) FBM

Amostras	DSC gelatinização			
	$T_o/^{\circ}\text{C}$	$T_p/^{\circ}\text{C}$	$T_f/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{\text{gel}}/\text{J g}^{-1}$
(a)	$63,37 \pm 0,04$	$70,74 \pm 0,09$	$78,19 \pm 0,76$	$2,39 \pm 0,02$
(b)	-	-	-	-

T_o , Temperatura onset; T_p , Temperatura de pico; T_f , Temperatura final; ΔH_{gel} , Entalpia de gelatinização.

A amostra de FBM não apresentou pico nem entalpia de gelatinização, não sendo possível a comparação estatística entre as amostras. Beninca et al. (2013) estudaram o comportamento do amido de mandioca e obtiveram curvas de DSC com temperatura de gelatinização próxima à obtida neste trabalho. Da mesma forma, este trabalho também corrobora com os resultados obtidos por Colman et al. (2014), porém com diferença no valor da entalpia de gelatinização, onde as fibras possuem forte influência sobre alguns parâmetros, se comparar o bagaço de mandioca com o amido de mandioca nativo (ABERA; RAKSHIT, 2003).

TG

As temperaturas iniciais, de pico e as respectivas perdas de massa do BM e da FBM estão dispostos na Tabela 4.5. As amostras apresentaram três perdas de massa, sendo a primeira devido à evaporação da umidade presente na amostra. A segunda perda refere-se à degradação da celulose e hemicelulose que ocorrem entre 200 e 400 °C, e por fim, a terceira perda de massa ocorreu devido à degradação da lignina presente na amostra em temperaturas acima de 400 °C (LACERDA et al., 2009).

Tabela 4.5: Resultados de TG-DTG das amostras: (a) BM e (b) FBM

Amostras	Passos TG-DTG			
	Primeiro	Estabilidade	Segundo	Terceiro
(a)				
θ (°C)	30-162	120-203	203-362	362-530
T_p (°C)	35,7	-	301,2	415,08
Δm (%)	9,659	-	64,452	23,051
(b)				
θ (°C)	30-136	106-158	149-392	392-546
T_p (°C)	37,65	-	304,01	423,67
Δm (%)	9,646	-	64,743	23,118

θ : Variação de temperatura; T_p : Temperatura de pico; Δm : perda de massa.

A maior perda de massa foi verificada no segundo passo para as duas amostras, visto que as amostras apresentam grande concentração de celulose em comparação com os outros componentes (hemicelulose e lignina). Para a FBM, o pico formado entre 200 e 400 °C refere-se somente a degradação da celulose, visto que a hemicelulose foi removida no tratamento enzimático. Os três picos de perdas de massa podem ser observados a partir da Figura 4.6.

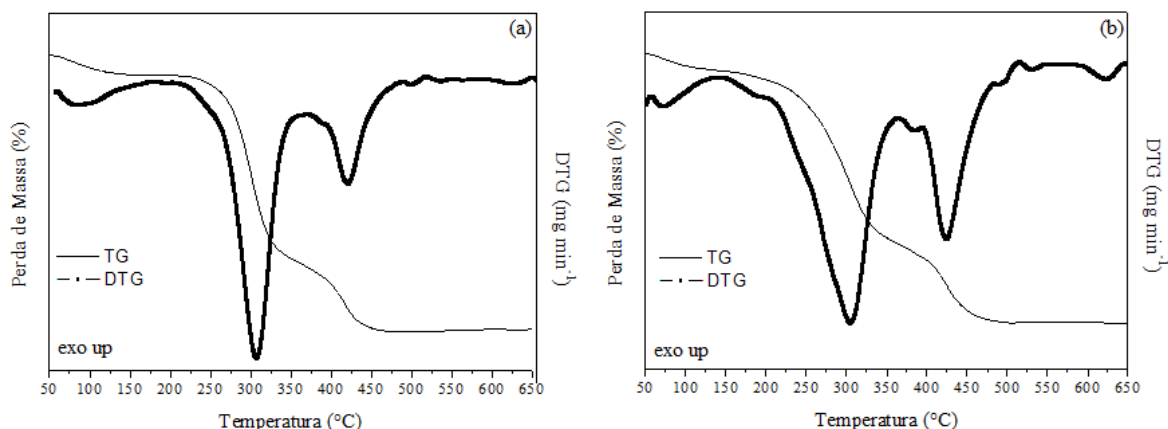


Figura 4.6: Curvas de TG-DTG das amostras: (a) BM e (b) FBM

O mesmo comportamento de materiais fibrosos foi observado em trabalhos realizados por Tanobe et al. (2005) que caracterizaram as fibras de bucha (*Luffa cylindrica*), Yang et al. (2007) que analisaram termicamente amostras de celulose, hemicelulose e lignina, Lacerda et al. (2009) que observaram o comportamento de bagaço de mandioca, Spinacé et al. (2009) na caracterização de fibras de curauá, e por Campos et al. (2011) quando caracterizaram fibras de sisal.

Difração de Raios X

A difração de raios X foi realizada para verificar o comportamento das amostras BM e FBM (Figura 4.7), sendo que o pico (2θ) entre 22° e 23° corresponde a celulose (MULINARI et al., 2009).

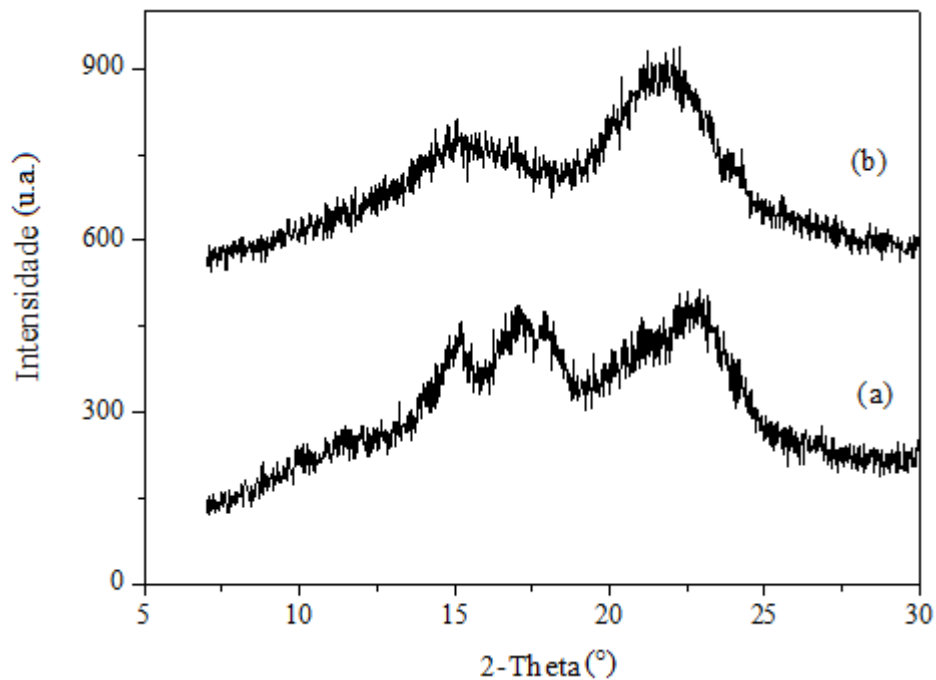


Figura 4.7: Difratomogramas de Raios X das amostras: (a) BM e (b) FBM

Como o bagaço de mandioca possui alto teor de amido (49,18 %) o mesmo apresenta difratograma similar ao obtido para o amido de mandioca. O amido de mandioca é classificado como tipo A, pois apresenta picos em 15,3 °, 17,1 °, 18,2 ° e 23,5 °, como apresentado para a amostra (a) (FARIAS et al., 2014). Já a amostra FBM (b) apresenta dois picos em 16,6 ° e 22,5 °, correspondente à porção cristalina da celulose presente na fibra (GIRONÈS et al., 2012). O mesmo perfil de difratograma foi obtido por Spinacé et al. (2009), o qual caracterizou fibras de curauá.

Os índices de cristalinidade do BM e da FBM foram calculados como descrito por Mulinari et al. (2009), expresso pela Equação 4.1:

$$IC (\%) = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100 \quad (4.1)$$

Sendo que, IC = índice de cristalinidade; I_{002} = intensidade máxima de difração ($2\theta = 22,5^\circ$); I_{am} = intensidade de difração amorfa ($2\theta = 18,5^\circ$). De acordo com este método, a cristalinidade do BM e da FBM foram 23,28 % e 35,58 %, respectivamente, sendo os mesmos considerados materiais semicristalinos (MULINARI et al., 2010). De acordo com Martin et al. (2009), o aumento do índice de cristalinidade refere-se ao aumento da quantidade de celulose ao longo da fibra, ou seja, com a hidrólise do amido, a proporção de celulose aumentou na fibra estudada.

FTIR

Os espectros obtidos no FTIR das amostras de BM e FBM estão representados na Figura 4.8.

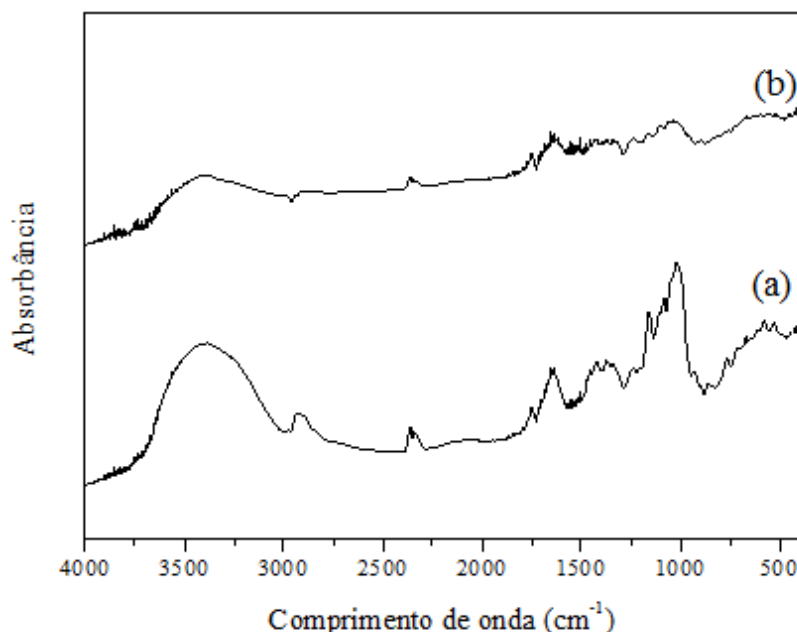


Figura 4.8: Espectroscopia na região do infravermelho médio para as amostras: (a) BM e (b) FBM

As bandas entre 1600 e 1400 cm^{-1} são características das vibrações dos anéis aromáticos da lignina e em 610 cm^{-1} observa-se a ligação C-OH referente à celulose, sendo observado tanto no BM quanto na FBM. Em 1720 cm^{-1} observa-se os picos referente a hemicelulose (MARENGO et al., 2013; REHMAN et al., 2014), sendo observado somente no BM, pois a hidrólise enzimática quebrou a hemicelulose da FBM. A banda em 3500 cm^{-1} está associada com o hidrogênio ligado ao grupo OH presente nas duas amostras, referente à estrutura da celulose. Enquanto que as bandas entre 1200 e 1000 cm^{-1} são atribuídas a estrutura sacarídea do amido (C-O) presente apenas na amostra de BM, visto que a hidrólise enzimática removeu o amido restando apenas os componentes fibrosos (PAVIA et al., 2008).

MEV

A partir das imagens microscópicas pode-se observar que a hidrólise do amido foi completa, visto que na figura 4.7a os grânulos de amido estão dispostos juntamente com as fibras, enquanto na figura 4.7b permanecem apenas as fibras. O mesmo comportamento foi

observado por Lacerda et al. (2009), onde este sugere que devido a hidrólise enzimática é possível observar poucos grânulos de amido juntamente com as fibras.

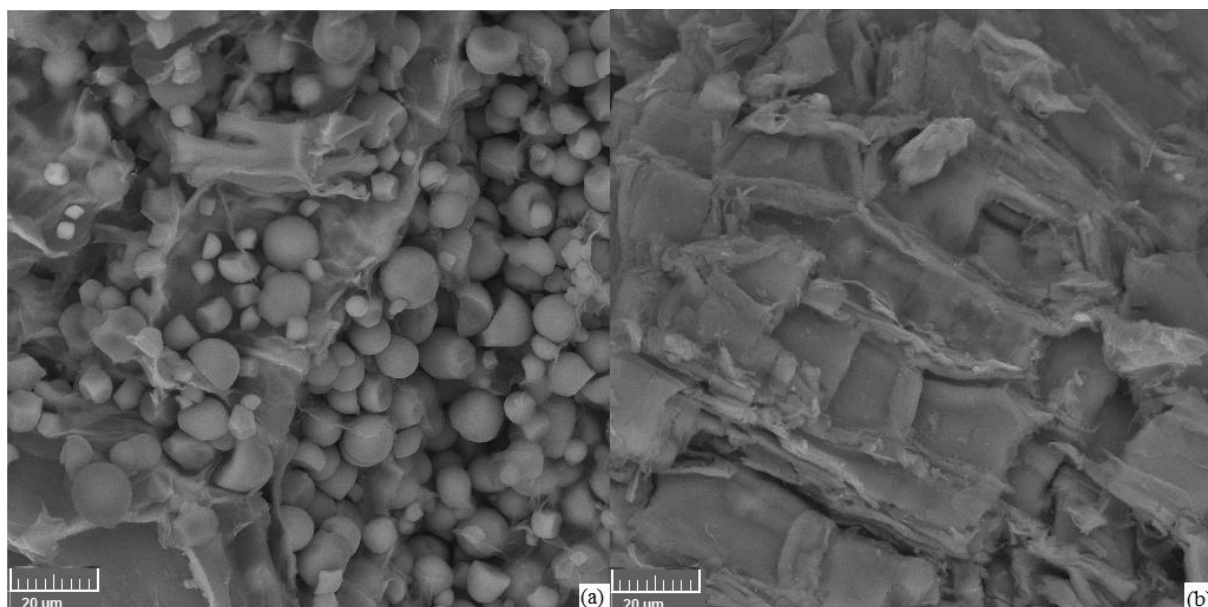


Figura 4.7: Imagens obtidas no MEV (1000x) para as amostras: (a) BM e (b) FBM

A imagem obtida para o bagaço de mandioca corrobora com os resultados obtidos por Fiorda et al. (2013) e Teixeira et al. (2009), onde as fibras apresentam estruturas geométricas com algumas lacunas, responsáveis pela elevada quantidade de poros permeáveis nas fibras, caracterizando-as como higroscópicas. Em estudos análogos, realizados por Teixeira et al. (2005) e Pasquini et al. (2010) foi possível observar a micrografia do BM de maneira similar a encontrada neste trabalho, destacando que uma fração está composta por grânulos de amido parcialmente interrompidos, devido ao processo industrial para obtenção da fécula de mandioca.

4.6. Conclusão

As fibras foram extraídas do bagaço de mandioca de maneira satisfatória, visto que a hidrólise enzimática removeu o amido presente no mesmo. A eficiência da remoção do amido pôde ser comprovada a partir das análises físico-químicas, cristalinas, colorimétricas, térmicas e morfológicas

A fibra do bagaço de mandioca possui alto teor de celulose (51,52 %) e lignina (11,59 %), onde a hemicelulose foi degradada no tratamento enzimático, não estando presente na

fibra. A FBM apresenta grande potencial de aplicação quando altos teores de celulose são requeridos, como no desenvolvimento de nanocelulose a partir de fibras naturais.

Referências

AACC. The definition of dietary fiber. **Cereal Foods World**, v.46, n.3, p. 112-126, 2001.

ABERA, S.; RAKSHIT, S. K. Processing Technology Comparison of Physicochemical and Functional Properties of Cassava Starch Extracted from Fresh Root and Dry Chips. **Starch-Stärke**, v. 55, n. 7, p. 287-296, 2003.

AOAC. Cereal Foods. In. **Official Methods of Analysis**, 1995. cap. 32, p.7-9.

_____. Animal Feed. In. **Official Methods of Analysis**, 2000a.

_____. Microchemical Methods. In. **Official Methods of Analysis**, 2000b.

BENINCA, C.; COLMAN, T. A. D.; LACERDA, L. G.; DA SILVA CARVALHO FILHO, M. A.; DEMIATE, I. M.; BANNACH, G.; SCHNITZLER, E. Thermal, rheological, and structural behaviors of natural and modified cassava starch granules, with sodium hypochlorite solutions. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 111, n. 3, p. 2217-2222, 2013.

BENINCA, C.; DEMIATE, I.M.; LACERDA, L.G., CARVALHO FILHO, M.A.S; IONASHIRO, M.; SCHNITZLER, E. Thermal behavior of corn starch granules modified by acid treatment at 30 and 50 °C. **Eclética Química**, v.33, n.3, p. 13-18, 2008.

CAMPOS, A.; TEODORO, K. B.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H.; MARTINS-FRANCHETTI, S. M. Efeito do tratamento das fibras nas propriedades do biocompósito de amido termoplástico/policaprolactona/sisal. **Polímeros**, v. 21, n. 3, p. 217-222, 2011.

COLMAN, T. A. D.; DEMIATE, I. M.; SCHNITZLER, E. The effect of microwave radiation on some thermal, rheological and structural properties of cassava starch. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 115, n. 3, p. 2245-2252, 2014.

DEMIATE, I. M.; KONKEL, F. E.; PEDROSO, R. A. Enzymatic determination of starch in doce de leite using dialysis. **Food Science and Technology (Campinas)**, v. 21, p. 339-342, 2001.

DEMIATE, I. M.; DUPUY, N.; HUVENNE, J. P.; CEREDA, M. P.; WOSIACKI, G. Relationship between baking behavior of modified cassava starches and starch chemical structure determined by FTIR spectroscopy. **Carbohydrate Polymers**, v. 42, n. 2, p. 149-158, 2000.

DIAN, P. H. M.; PRADO, I. N. D.; FUGITA, C. A.; PRADO, R. M. D.; VALERO, M. V.; BERTIPAGLIA, L. M. A. Substituição do milho pelo resíduo de feccularia de mandioca sobre o desempenho, digestibilidade e características de carcaça de novilhos confinados. **Acta Scientiarum. Animal Sciences**, v. 31, n. 4, p. 381-387, 2009.

DUFRESNE, A.; BELGACEM, M. N. Cellulose-reinforced composites: from micro-to nanoscale. **Polímeros**, v. 23, p. 277-286, 2013.

FALADE, K. O.; ONYEOZIRI, N. F. Effects of cultivar and drying method on color, pasting and sensory attributes of instant yam (*Dioscorea rotundata*) flours. **Food and Bioprocess Technology**, v. 5, n. 3, p. 879-887, 2012.

FARIAS, F. O.; JASKO, A. C.; COLMAN, T. A. D.; PINHEIRO, L. A.; SCHNITZLER, E.; BARANA, A. C.; DEMIATE, I. M. Characterisation of Cassava Bagasse and Composites Prepared by Blending with Low-Density Polyethylene. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 57, n. 6, p. 821-830, 2014.

FIORDA, F. A.; JÚNIOR, M. S. S.; DA SILVA, F. A.; SOUTO, L. R. F.; GROSSMANN, M. V. E. Farinha de bagaço de mandioca: aproveitamento de subproduto e comparação com fécula de mandioca. **Pesquisa Agropecuária Tropical (Agricultural Research in the Tropics)**, v. 43, n. 4, 2013.

GIRONÈS, J.; LÓPEZ, J. P.; MUTJÉ, P.; CARVALHO, A. J. F.; CURVELO, A. A. S.; VILASECA, F. Natural fiber-reinforced thermoplastic starch composites obtained by melt processing. **Composites Science and Technology**, v. 72, n. 7, p. 858-863, 2012.

HA, M.; JARVIS, M.; MANN, J. A definition for dietary fibre. **European Journal of Clinical Nutrition**, v. 54, n. 12, p. 861-864, 2000.

IAL. Métodos químicos e físicos para análise de alimentos. In. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz**. 3. São Paulo: IMESP, v.1, 2008. p.42-43.

JOHN, M. J.; THOMAS, S. Biofibres and biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 71, n. 3, p. 343-364, 2008.

LACERDA, L. G.; ALMEIDA, R. R.; DEMIATE, I. M.; CARVALHO FILHO, M. A. S.; VASCONCELOS, E. C.; WOICIECHOWSKI, A. L.; BANNACH, G.; SCHNITZLER, E.; SOCCOL, C. R. Thermoanalytical and starch content evaluation of cassava bagasse as agro-industrial residue. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 52, p. 143-150, 2009.

LAMBERTS, L.; ROMBOUTS, I.; BRIJS, K.; GEBRUERS, K.; DELCOUR, J. A. Impact of parboiling conditions on Maillard precursors and indicators in long-grain rice cultivars. **Food Chemistry**, v. 110, n. 4, p. 916-922, 2008.

LIMA, L.; VELOSO, C.; SILVA, F.; BONOMO, P.; PINHEIRO, A.; DUTRA, G.; PEREIRA JÚNIOR, I.; VELOSO, J. Bagaço de mandioca (*Manihot esculenta*, Crantz) na dieta de vacas leiteiras: consumo de nutrientes. **Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia**, v. 60, n. 4, p. 1004-1010, 2008.

LUZ, S. M.; DEL TIO, J.; ROCHA, G. J. M.; GONÇALVES, A. R.; DEL'ARCO JR, A. P. Cellulose and cellulignin from sugarcane bagasse reinforced polypropylene composites: Effect of acetylation on mechanical and thermal properties. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 39, n. 9, p. 1362-1369, 2008.

MACEDO JÚNIOR, G.; ZANINE, A.; BORGES, I.; PÉREZ, J. R. O. Qualidade da fibra para a dieta de ruminantes. **Ciência Animal**, v. 17, n. 7, 2007.

- 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.
- MARTIN, A. R.; MARTINS, M. A.; MATTOSO, L. H. C.; SILVA, O. R. R. F. Caracterização química e estrutural de fibra de sisal da variedade *Agave sisalana*. **Polímeros**, v. 19, p. 40-46, 2009.
- MULINARI, D. R.; VOORWALD, H. J.; CIOFFI, M. O. H.; DA SILVA, M. L. C.; LUZ, S. M. Preparation and properties of HDPE/sugarcane bagasse cellulose composites obtained for thermokinetic mixer. **Carbohydrate Polymers**, v. 75, n. 2, p. 317-321, 2009.
- MULINARI, D. R.; VOORWALD, H. J.; CIOFFI, M. O. H.; ROCHA, G. J.; DA SILVA, M. L. C. P. Surface modification of sugarcane bagasse cellulose and its effect on mechanical and water absorption properties of sugarcane bagasse cellulose/hdpe composites. **BioResources**, v. 5, n. 2, p. 661-671, 2010.
- OGEDA, T. L.; PETRI, D. F. Hidrólise enzimática de biomassa. **Química Nova**, v. 33, n. 7, p. 1549-1558, 2010.
- PANDEY, A.; SOCCOL, C. R.; NIGAM, P.; SOCCOL, V. T.; VANDENBERGHE, L. P. S.; MOHAN, R. Biotechnological potential of agro-industrial residues. II: cassava bagasse. **Bioresource Technology**, v. 74, n. 1, p. 81-87, 2000.
- 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.
- PAVIA, D.; LAMPMAN, G.; KRIZ, G.; VYVYAN, J. **Introduction to spectroscopy**. Cengage Learning, 2008.
- RAMOS, P. R.; PRATES, Ê. R.; FONTANELLI, R. S.; BARCELLOS, J. O. J.; BONELLI, I. B. Uso do bagaço de mandioca em substituição ao milho no concentrado para bovinos em crescimento: 1. Consumo de matéria seca, matéria orgânica e proteína bruta. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 29, n. 1, p. 295-299, 2000.
- 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.
- 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.
- SOCCOL, C. R.; VANDENBERGHE, L. P. S. Overview of applied solid-state fermentation in Brazil. **Biochemical Engineering Journal**, v. 13, n. 2-3, p. 205-218, 2003.
- SPINACE, M. A.; LAMBERT, C. S.; FERMOSELLI, K. K.; DE PAOLI, M.-A. Characterization of lignocellulosic curaua fibres. **Carbohydrate Polymers**, v. 77, n. 1, p. 47-53, 2009.

SURMELY, R.; ALVAREZ, H.; CEREDA, M. P.; VILPOUX, O. F. Hidrólise do Amido. In: **Tecnologia, Usos e Potencialidades de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas**. São Paulo: Fundação Cargill, v.3, p. 377-448, 2003.

TAHERZADEH, M. J.; KARIMI, K. Enzymatic-based hydrolysis processes for Ethanol. **BioResources**, v. 2, n. 4, p. 707-738, 2007.

TANOBE, V. O. A.; SYDENSTRICKER, T. H. D.; MUNARO, M.; AMICO, S. C. A comprehensive characterization of chemically treated Brazilian sponge-gourds (*Luffa cylindrica*). **Polymer Testing**, v. 24, n. 4, p. 474-482, 2005.

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.

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.

TOMINAGA, K.-I.; MORI, A.; FUKUSHIMA, Y.; SHIMADA, S.; SATO, K. Mixed-acid systems for the catalytic synthesis of methyl levulinate from cellulose. **Green Chemistry**, v. 13, n. 4, p. 810-812, 2011.

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.

VATANASUCHART, N.; NAIVIKUL, O.; CHAROENREIN, S.; SRIROTH, K.. Molecular properties of cassava starch modified with different UV irradiations to enhance baking expansion. **Carbohydrate Polymers**, v. 61, n. 1, p. 80-87, 2005.

WOICIECHOWSKI, A. L.; NITSCHKE, S.; PANDEY, A.; SOCCOL, C. R. Acid and enzymatic hydrolysis to recover reducing sugars from cassava bagasse: an economic study. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 45, p. 393-400, 2002.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12-13, p. 1781-1788, 2007.

ZIELINSKI, A. A. F.; BRAGA, C. M.; DEMIATE, I. M.; BELTRAME, F. L.; NOGUEIRA, A.; WOSIACKI, G. Development and optimization of a HPLC-RI method for the determination of major sugars in apple juice and evaluation of the effect of the ripening stage. **Food Science and Technology (Campinas)**, v. 34, n. 1, p. 38-43, 2014.

5. CAPÍTULO 3: DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS COM FIBRA DO BAGAÇO DE MANDIOCA E POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE

5.1. Resumo

O bagaço de mandioca consiste em um subproduto gerado na obtenção de fécula de mandioca, sendo que o mesmo muitas vezes não possui correta destinação. Este estudo objetiva modificar quimicamente por acetilação a fibra extraída do bagaço de mandioca e aplicar em compósito com polietileno de baixa densidade (PEBD), comparando com compósito desenvolvido com a fibra não modificada, seguido por caracterização da fibra modificada e dos materiais obtidos. A fibra do bagaço de mandioca acetilada (FBMA) e aquela natural, não modificada (FBM), foram caracterizadas em espectroscopia na região do infravermelho médio (FTIR) para confirmar a modificação química e por difração de raios X para verificar alterações de cristalinidade. Os compósitos foram desenvolvidos com diferentes proporções de FBMA e FBM (5, 10 e 20 %, m/m) com PEBD. Os compósitos foram analisados quanto as suas propriedades térmicas (DSC), morfológicas (MEV) e mecânicas (ensaios de tração e flexão). A análise em FTIR constatou a substituição dos grupos hidroxila por acetila, porém a cristalinidade da FBM passou de 35,58 % para 17,11 % com a modificação (FBMA). Os compósitos apresentaram distribuição homogênea das fibras na matriz polimérica e a incorporação fibrosa aumentou o módulo de elasticidade e a tensão máxima de flexão, porém reduziu a tensão máxima de tração dos compósitos.

Palavras-chave: Polietileno de baixa densidade, fibra do bagaço de mandioca, compósitos, ensaios mecânicos.

5.2. Abstract

Cassava bagasse is a by-product generated during cassava starch processing and it often does not have the correct destination. This study aims to chemically modify by acetylation the fiber extracted from cassava bagasse and applying it in producing composites with low density polyethylene (LDPE); unmodified cassava bagasse fiber was also used for comparison, followed by characterization of the obtained specimens. The fiber of cassava bagasse acetylated (FBMA) and unmodified (FBM) were characterized by infrared spectroscopy (FTIR) to observe chemical modification and X-ray diffraction to verify alterations of crystallinity. The composites were developed with different proportions of FBMA and FBM

(5, 10 and 20 %, m/m) with LDPE. The composites were analyzed for their thermal properties (DSC and TG), morphology (SEM) and mechanical behavior (tensile and flexural). The FTIR analysis showed the substitution of hydroxyl groups for acetyl, but the relative crystallinity of FBM dropped from 35.58 % to 17.11 % for FBMA. The composite fibers were homogeneously distributed in the polymeric matrix and the fibrous incorporation increased the modulus and the maximum bending stress, but reduced the maximum tensile stress of the composite.

Keywords: Low-density polyethylene, cassava bagasse fiber, composites, mechanical tests.

5.3. Introdução

O Brasil é um dos principais países produtores de mandioca, sendo que as raízes tuberosas são utilizadas como matéria prima para o desenvolvimento de polvilhos e féculas, gerando o bagaço de mandioca (PEREIRA; BELÉIA, 2004). Embalagens convencionais à base de petróleo são amplamente utilizadas, sendo assim, diversos estudos estão sendo realizados com o intuito de substituir a base das embalagens por materiais biodegradáveis como, por exemplo, os resíduos agroindustriais (FIORDA et al., 2013; DEBIAGI et al., 2014).

Os compósitos são materiais que possuem dois ou mais constituintes diferentes, sendo mais usuais aqueles constituídos por um reforço de fibra embutido em uma matriz polimérica (VENTURA, 2009). São desenvolvidos com o intuito de modificar as propriedades dos polímeros, além de combinar as características positivas de cada componente (CORRALES et al., 2007).

Compósitos reforçados com fibras naturais são destinados aos setores da construção civil, revestimentos internos de veículos (FURLAN et al., 2012), aviação, indústrias de eletrônicos e médicas (KIM et al., 2008), além de indústrias de embalagens (CHERIAN et al., 2010). Estes compósitos tem recebido muita atenção de pesquisadores, visto que seria uma alternativa para substituir os derivados de petróleo (JOHN; ANANDJIWALA, 2008), com consequente redução de custos e minimização do peso de veículos, por exemplo (OZEN et al., 2013).

As fibras naturais são compostas por celulose (α -celulose), hemicelulose, lignina, pectinas e ceras (JOHN; THOMAS, 2008). As fibras proporcionam aumento da resistência da mistura com a matriz, onde o arranjo, a distribuição e a concentração das mesmas influenciam nas propriedades dos compósitos (VENTURA, 2009). A celulose possui alto grau de

cristalinidade e rigidez devido a sua estrutura fibrosa, sendo um reforço adequado para ser aplicado em compósitos (BHATTACHARYA et al., 2008; LUZ et al., 2008).

Fibras lignocelulósicas apresentam vantagens na aplicação em compósitos devido a natureza não abrasiva (menor dano aos equipamentos de processamento), biodegradabilidade e baixo custo se comparadas com algumas fibras inorgânicas, como fibras de vidro e asbesto (BHATNAGAR; SAIN, 2005; CORRALES et al., 2007; MARTIN et al., 2009). Entretanto, absorvem umidade, possuem temperatura de processamento restrita, baixa resistência e exibem baixa adesão interfacial com matrizes poliméricas hidrofóbicas (ZAH et al., 2007; JOHN; ANANDJIWALA, 2008; KIM et al., 2008; DUFRESNE; BELGACEM, 2013).

O polietileno (PE) é amplamente utilizado como agente termoplástico para usos domésticos, na indústria de embalagens e da construção, por ser um material de baixo custo e apresentar boas propriedades como resistência à tração e ao impacto (ALTUN et al., 2013). O polietileno de baixa densidade (PEBD) é largamente utilizado no desenvolvimento de compósitos devido as suas propriedades, como fácil processabilidade, resistência à corrosão química e propriedades de isolamento elétrico (NIE et al., 2012), porém apresenta desvantagem para aplicação com fibras por possuir caráter hidrofóbico.

Na obtenção de compósitos com materiais lignocelulósicos, a temperatura de processamento não pode ultrapassar 200 °C, visto que as fibras naturais se degradam em temperaturas próximas a 230 °C, onde a matriz polimérica deve ser composta por termoplásticos com ponto de fusão relativamente baixo como o polietileno de baixa densidade (MONTEIRO et al., 2012; PENG et al., 2013). Como as fibras lignocelulósicas têm caráter hidrofílico, deve ser realizada uma modificação química para as mesmas se tornarem compatíveis com as matrizes poliméricas hidrofóbicas (LUZ et al., 2008; SIRÓ; PLACKETT, 2010).

A acetilação tem por objetivo reduzir a polaridade das fibras, pois os grupos hidroxila presentes na celulose, hemicelulose e lignina são os responsáveis pelo caráter polar das fibras (D'ALMEIDA et al., 2005), sendo que esta natureza dificulta a dispersão das fibras na matriz do compósito. A acetilação pode reduzir a natureza higroscópica das fibras lignocelulósicas e aumentar a estabilidade dimensional de compósitos a partir da introdução de grupos funcionais hidrofóbicos. Na reação entre as fibras e o anidrido acético, os polímeros do grupo hidroxila, das paredes celulares, são substituídos pelo grupo acetila (LOPES et al., 2011).

O objetivo deste trabalho foi modificar quimicamente a fibra extraída do bagaço de mandioca e aplicar em compósito com polietileno de baixa densidade, comparando com o

compósito obtido com fibra não modificada, seguido por caracterização da fibra modificada e dos compósitos obtidos.

5.4. Materiais e Métodos

5.4.1. Materiais

A matriz polimérica utilizada para a obtenção dos compósitos foi o polietileno de baixa densidade (Braskem – PB681) que constitui um homopolímero, possui estabilidade para formar filmes finos e apresenta boas propriedades ópticas. Possui densidade de $0,922 \text{ g cm}^{-3}$, índice de fluidez de $3,8 \text{ g } 10 \text{ min}^{-1}$ e temperatura de fusão entre 110 e 115 °C (COUTINHO et al., 2003).

O bagaço de mandioca foi seco e submetido a tratamento enzimático com α -amilase e amiloglucosidase, com o objetivo de hidrolisar o amido. Realizou-se a hidrólise enzimática com as enzimas Termamyl® e AMG® (Novozymes, Araucária, PR, Brasil). A Termamyl® foi utilizada na proporção de 0,5 kg de enzima/tonelada de amido, com suplementação de 60 ppm de cálcio na forma de CaCl_2 . As condições ideais para ação desta enzima foram pH 6,0 e temperatura de 90 a 95 °C/1 h. A AMG® foi utilizada na proporção de 1,13 kg de enzima por tonelada de amido, em condições de pH 4,5 e temperatura de 60 °C/24 h sob agitação em banho. A dispersão parcialmente hidrolisada foi filtrada em bomba a vácuo (TECNAL TE-058, Piracicaba, SP, Brasil) com lavagem da massa sólida com água, seguido de secagem em estufa (TECNAL TE394/2, Piracicaba, SP, Brasil) a 45 °C/72 h (DEMIATE et al., 2001).

Os reagentes utilizados para a modificação da fibra foram: ácido acético ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, Synth, Diadema, SP, Brasil), anidrido acético ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$, Jand Química, Jandira, SP, Brasil), ácido sulfúrico (H_2SO_4 , Synth, Diadema, SP, Brasil) e solução de hidróxido de sódio (NaOH, 2 %, m/v, Dinâmica, Diadema, SP, Brasil).

5.4.2. Métodos

Obtenção da Fibra Modificada

Foram realizados quatro testes de modificação (acetilação) a partir de metodologias propostas por D’Almeida et al. (2005) e Leite et al. (2010) com o intuito de verificar a metodologia que resulta em uma melhor modificação da fibra.

Dois testes foram realizados segundo D’Almeida et al. (2005) com algumas modificações, consistindo na imersão das fibras em uma solução de anidrido acético e ácido acético em uma proporção de 1,5:1,0, respectivamente. Na mistura adicionou

aproximadamente 4 mL de ácido sulfúrico para cada 500 mL de solução, onde o H_2SO_4 atuou como catalisador. A mistura foi submetida a aquecimento a 80 °C sob agitação, por uma e três horas. Posteriormente, foi adicionada água destilada à mistura e realizadas diversas centrifugações com intervalos de 12 horas, a fim de retirar o excesso de anidrido e ácido acético e aumentar o pH. Em seguida, as fibras foram filtradas em bomba a vácuo (TECNAL TE-058, Piracicaba, SP, Brasil) e secas em estufa (TECNAL TE394/2, Piracicaba, SP, Brasil) a 60 °C/24 horas.

Os outros dois testes realizados de acordo com Leite et al. (2010) diferenciaram do primeiro devido a um pré tratamento das fibras com NaOH 2 % (m/v) por uma hora, sendo em seguida lavadas e filtradas em bomba a vácuo (TECNAL TE-058, Piracicaba, SP, Brasil) até obtenção de pH próximo a neutralidade, sendo posteriormente secos em estufa (TECNAL TE394/2, Piracicaba, SP, Brasil) a 40 °C/24 h.

Espectroscopia na Região do Infravermelho Médio (FTIR)

Foram realizadas leituras em espectrofotômetro de infravermelho nas fibras antes da modificação química e após a mesma, com o intuito de verificar as substituições dos grupos hidroxila por grupos acetila. A análise foi realizada com pastilhas de KBr e os resultados avaliados qualitativamente. Para avaliar a eficiência de substituição dos grupos hidroxila na fibra realizaram-se leituras em infravermelho médio com avaliação em números de onda entre 4000 e 400 cm^{-1} . As regiões analisadas a partir das leituras do FTIR foram em 3500 cm^{-1} , onde ocorre a deformação axial O-H e em 1750 cm^{-1} , representando o estiramento C=O (MAIA; MULINARI, 2011).

Difração de Raios X

As cristalinidades das fibras modificadas e não modificadas foram verificadas por difração de raios X. Os difratogramas de raios X foram coletados em um equipamento Rigaku Ultima IV (Rigaku, Tóquio, Japão) com $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,544 \text{ \AA}$) da radiação a 40 kV e 20 mA (BENINCA et al., 2008). A análise foi realizada a 20 °C num intervalo de ângulo de 2θ de 3-30 ° com um período de medição de 5 s/ 2θ .

Desenvolvimento dos Compósitos

As fibras modificadas quimicamente e as fibras não modificadas foram secas em estufa (aproximadamente 350 gramas) a 80 °C/12 h com umidade final de 2 %, densidade

aparente de $0,27 \text{ g cm}^{-3}$ e granulometria de 60 mesh (0,25 mm). Os compósitos foram desenvolvidos a partir de uma mistura de polietileno de baixa densidade (Braskem – PB681) com frações da fibra do bagaço de mandioca modificada e não modificada (5, 10 e 20 %, m/m).

Os grânulos foram obtidos em extrusora dupla-rosca co-rotativa (BGM, modelo D-20, Brasil), diâmetro das roscas de 20 mm, razão L/D 34, com cinco zonas de aquecimento (90, 150, 150, 150 e 150 °C) e velocidade da rosca de 100 rpm. Os corpos de prova foram obtidos em máquina injetora (BOY – 55M, Dr. Boy GmbH & Co., Neustadt-Fernthal, Alemanha) com tempo de injeção de 10 segundos, temperaturas nas três primeiras zonas de 140, 150 e 160 °C e temperatura de bico de injeção de 170 °C.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A estrutura e o arranjo das fibras modificadas e não modificadas juntamente com o PEBD nos compósitos formados foram avaliados empregando um microscópio eletrônico de varredura (Tescan, VEGA 3, Brno, República Checa) a partir dos corpos de prova fraturados em ensaio de tração. Todas as amostras foram recobertas com ouro e examinadas no microscópio eletrônico de varredura sob uma tensão de aceleração de 25 kV e ampliação de 120x.

Análise de Cor

A cor dos corpos de prova foi determinada a partir de um colorímetro portátil MiniScan EZ 4500L (HunterLab, USA) com sistema CIEL L^* , a^* e b^* , onde os valores de L^* (luminosidade ou brilho) variam do preto (0) ao branco (100), a^* do verde (-60) ao vermelho (+60) e b^* do azul (-60) ao amarelo (+60) (FALADE; ONYEOZIRI, 2012).

Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Nesta análise, 5 mg de amostra (base seca) foram pesados em cadinhos de alumínio, seguido de repouso durante 40 minutos para obter equilíbrio. Os cadinhos foram fechados com tampas que continham uma pequena abertura. O dispositivo de DSC utilizado foi TA Q-200 (TA Instruments, New Castle, DE, EUA) e foi programado para taxa de aquecimento e resfriamento a $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, de 30 a 160 °C, sendo que a amostra passou por duas etapas de aquecimento. O equipamento foi calibrado com padrão de índio (99,99 %, ponto de fusão de 156,6 °C, $\Delta H_{\text{fusão}} = 28,56 \text{ J g}^{-1}$). Os cadinhos de alumínio utilizados foram selados (amostra

e referência), obtendo curvas endotérmicas com as temperaturas de início e o correspondente pico, bem como as entalpias de transição (J g^{-1}) (VATANASUCHART et al., 2005).

A cristalinidade dos compósitos foi calculada a partir das entalpias de fusão obtidas pela análise de DSC. A Equação 5.1 foi utilizada para determinar a cristalinidade (LUZ et al., 2008):

$$IC (\%) = \frac{\Delta H_m \times 100}{\Delta H_m^\circ \times w} \quad (5.1)$$

Sendo que ΔH_m refere-se a entalpia de fusão obtida na análise de DSC, ΔH_m° refere-se a entalpia de fusão do polietileno 100 % cristalino (288 J g^{-1}) e w corresponde a fração fibrosa incorporada no compósito (MIRABELLA; BAFNA, 2002).

Termogravimetria (TG)

A análise termogravimétrica das amostras das fibras nativa e modificada (8,5-9,0 mg, previamente secas a $105^\circ\text{C}/1 \text{ h}$) foi realizada em um instrumento TGA-50 Shimadzu (Shimadzu Corporation, Quioto, Japão). Programas de temperatura foram executados a partir de 25°C até 650°C a uma taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C min}^{-1}$, sob atmosfera de ar comprimido (100 mL min^{-1}).

Ensaio Mecânicos

Com a finalidade de verificar a modificação mecânica nos compósitos a partir da adição da fibra do bagaço de mandioca modificada e não modificada, foram realizados ensaios de tração e flexão empregando-se uma Máquina de Ensaio Universal (AG-I, Shimadzu, Quioto, Japão). Os ensaios mecânicos foram realizados com os corpos de prova injetados.

Os corpos de prova para o ensaio de tração apresentaram espessura de 3,10 mm, largura de 12,6 mm e comprimento de 70 mm. Os testes de tração foram realizados segundo a norma ASTM D-638, com velocidade de ensaio de 50 mm min^{-1} e célula de carga de 10 kN. Para o polímero puro foram realizados dez ensaios e para as misturas foram realizados quinze ensaios, sendo o resultado expresso a partir das médias dos ensaios (ASTM, 2001a).

Os corpos de prova para o ensaio de flexão apresentaram espessura de 4,00 mm, largura de 12,3 mm e comprimento de 44 mm. Os testes de flexão foram realizados segundo a norma ASTM D-790, com velocidade de ensaio de 50 mm min^{-1} e célula de carga de 10 kN.

Para o polímero puro foram realizados dez ensaios e para as misturas foram realizados quinze ensaios, sendo o resultado expresso a partir das médias dos ensaios (ASTM, 2001b).

5.4.3. Análise Estatística

A diferença estatística foi avaliada por análise de variância (ANOVA), considerando-se nível de significância estatística ($p < 0,05$). A homogeneidade foi determinada pelo teste de Brown-Forsythe ($p \geq 0,05$). Os resultados dos procedimentos experimentais foram avaliados por análise de variância, seguido pelo teste de Fisher. Todas as análises estatísticas foram realizadas utilizando o software STATISTICA 8.0 (Statsoft Inc., Tulsa, OK, EUA).

5.5. Resultados e Discussão

O tratamento de acetilação teve o intuito de substituir grupos hidroxila presentes nas fibras naturais (D'ALMEIDA et al., 2005), tornando-as hidrofóbicas como a matriz polimérica na qual serão incorporadas. A Figura 5.1 apresenta a espectroscopia na região do infravermelho médio das diferentes modificações realizadas na FBM.

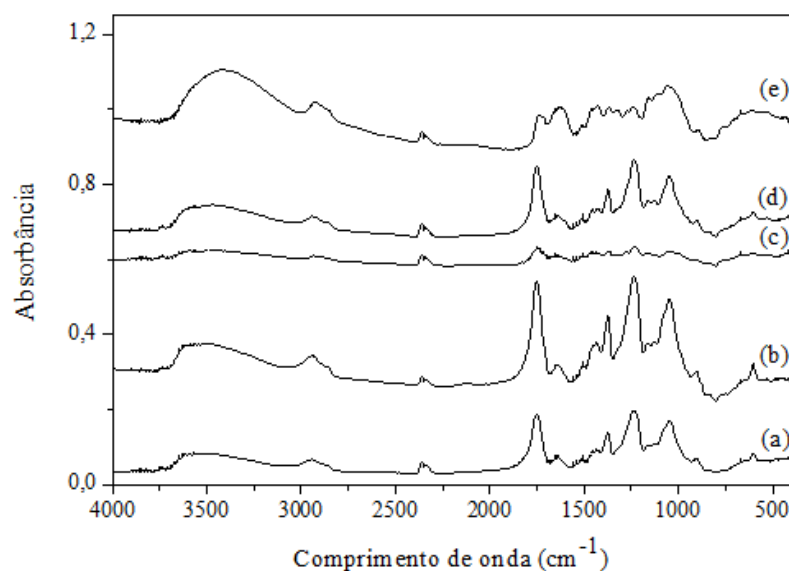


Figura 5.1: Espectroscopia na região do infravermelho médio das fibras do BM modificadas
Nota: (a) fibra modificada a 80 °C/1 h, (b) fibra modificada a 80 °C/3 h, (c) fibra pré tratada com NaOH e modificada a 80 °C/1 h, (d) fibra pré tratada com NaOH e modificada a 80 °C/3 h, e (e) fibra nativa.

De acordo com a Figura 5.1 pode-se confirmar que houve substituição dos grupos OH por C=O, pois na fibra nativa observa-se em 3500 cm^{-1} a banda referente às hidroxilas das celulosas (carbonos 2, 3 e 6 das glucoses), após a acetilação houve uma redução na banda devido a substituição das hidroxilas por grupos acetila.

A banda referente a ligação C=O pode ser observada em 1750 cm^{-1} nas amostras modificadas, proveniente do grupo acetila das carbonilas das aldoses da modificação, não sendo o mesmo observado na fibra nativa (CARARO et al., 2011).

Tabela 5.1: Razão entre os picos em 3500 cm^{-1} (OH) e 1750 cm^{-1} (C=O)

Condição	Razão [C=O/OH]
Acetilação / 1 h	$2,43 \pm 0,83^a$
Acetilação / 3 h	$2,60 \pm 0,90^a$
NaOH + Acetilação / 1 h	$1,54 \pm 0,16^{ab}$
NaOH + Acetilação / 3 h	$2,23 \pm 0,50^a$
Fibra Nativa	$0,579 \pm 0,09^b$
p-Brown-Forsythe*	0,353
p-Anova**	0,0112

* Teste de Homogeneidade (Brown-Forsythe).

** Análise de Variância obtida pelo teste de ANOVA.

*** Diferentes letras na mesma coluna representam diferença estatística nos resultados de acordo com o teste de Fisher ($p < 0,05$).

Como pode ser verificado a partir da Tabela 5.1, a melhor substituição de OH para grupos acetato ocorreu quando foi realizada a acetilação com aquecimento a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ por três horas. Sendo assim, foi realizada a modificação química em grande escala para aplicação em compósito de acordo com estas condições.

Com a modificação química, somente os grupos hidroxila da superfície da fibra são alterados, onde a intensidade da banda representada no espectro será pouco modificada (ZINI et al., 2004). A Figura 5.2 apresenta os espectros da fibra modificada por 3 horas a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ e da fibra nativa.

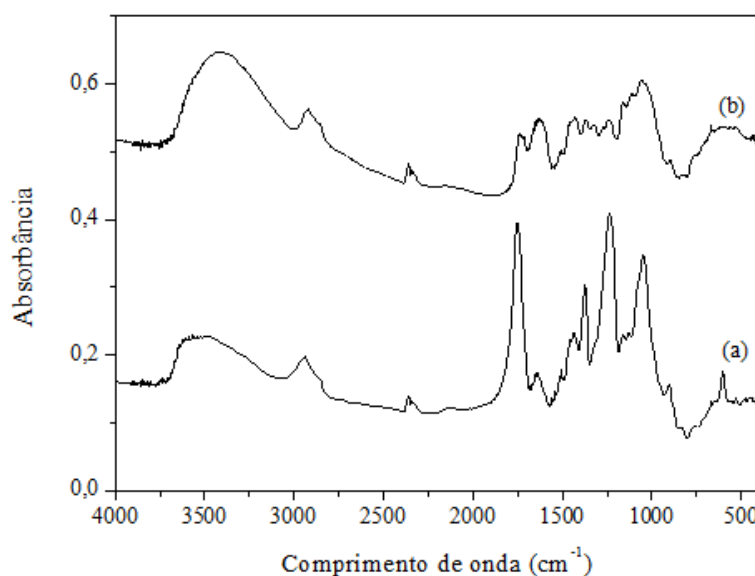


Figura 5.2: Espectroscopia na região do infravermelho médio das amostras: (a) fibra modificada a $80\text{ }^{\circ}\text{C}/3\text{ h}$ e (b) fibra nativa

Nos dois espectros observa-se bandas em 1050 cm^{-1} , referente ao estiramento C-O e em 1390 cm^{-1} bandas referente a ligação C-H a partir das celulosas e hemicelulosos. A diferença entre as bandas situadas em 3500 cm^{-1} (OH) e em 1750 cm^{-1} (C=O) está apresentada de maneira acentuada, comprovando a eficácia da modificação química.

Difração de Raios X

As cristalinidades da FBM e da FBMA foram obtidas com análise de difração de raios X, considerando os picos cristalinos e amorfos a partir da Equação 5.2 (MULINARI et al., 2009):

$$IC (\%) = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100 \quad (5.2)$$

Sendo que, IC = índice de cristalinidade; I_{002} = intensidade máxima de difração ($2\theta = 22,5^\circ$); I_{am} = intensidade de difração amorfa ($2\theta = 18,5^\circ$). Os difratogramas das amostras estão representados na Figura 5.3.

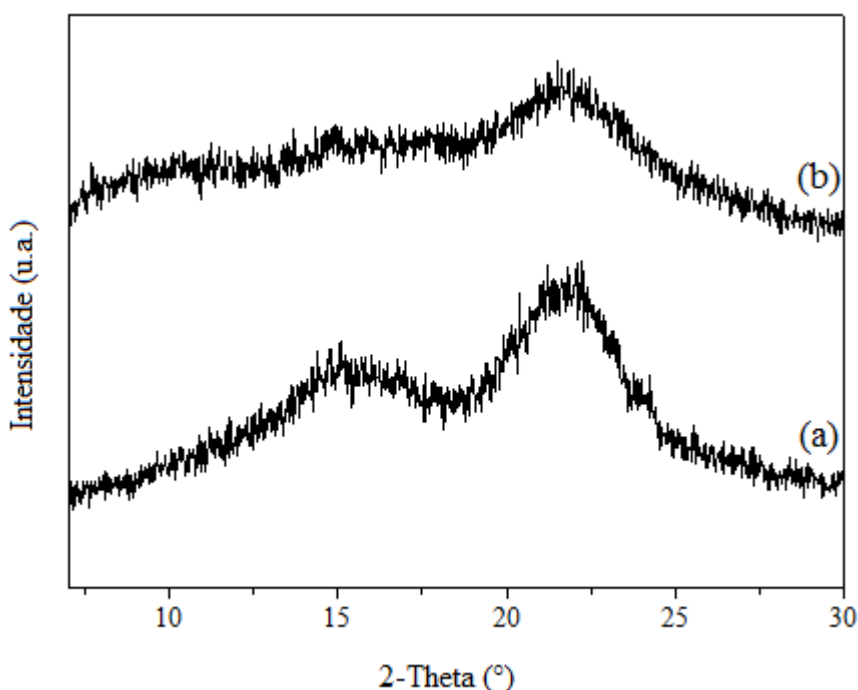


Figura 5.3: Difratogramas de Raios X das amostras: (a) FBM e (b) FBMA

Como pode ser verificado a partir da Figura 5.3 a modificação química por acetilação resultou em redução da cristalinidade da FBM de 35,58 % para 17,11 % para a FBMA, devido a modificação ter destruído as regiões cristalinas presentes na fibra. O mesmo

comportamento foi verificado por Zhang et al. (2014) quando modificaram por acetilação as fibras do resíduo de mandioca gerado no processo de obtenção de bioetanol.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A imagem obtida a partir do MEV é formada pela incidência de um feixe de elétrons no material sob condições de vácuo, onde a imagem fornece detalhes da superfície ionizada em tons de cinza. A resolução da imagem corresponde ao diâmetro do feixe de elétrons incidente (DUARTE et al., 2003). A Figura 5.4 apresenta as imagens obtidas em microscópio com ampliação de 120 x dos corpos de prova tracionados.

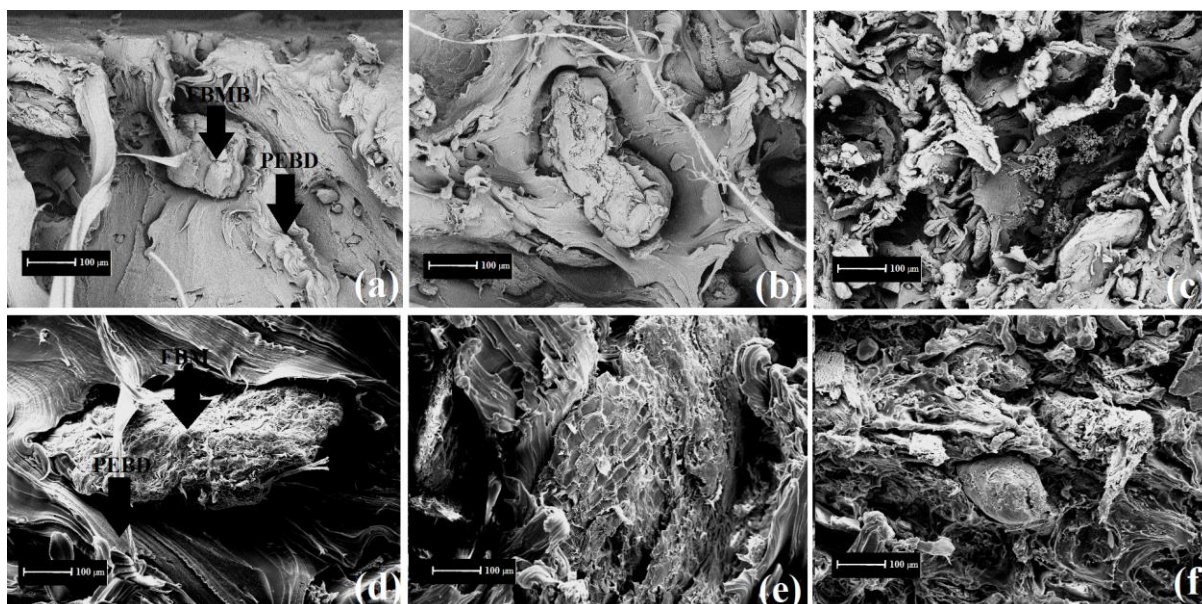


Figura 5.4: Imagens dos compósitos analisados em MEV

Nota: (a) PEBD 95 % e FBMA 5 %, (b) PEBD 90 % e FBMA 10 %, (c) PEBD 80 % e FBMA 20%, (d) PEBD 95 % e FBM 5 %, (e) PEBD 90 % e FBM 10 % e (f) PEBD 80 % e FBM 20 %

As imagens obtidas no MEV indicam que a modificação das fibras não foi suficiente para incorporar totalmente as mesmas na matriz polimérica, visto que as fibras parecem estar apenas na superfície do polímero, ao invés de estar incorporadas ao mesmo. A partir da Figura 5.4 pode-se notar que embora exista baixa afinidade entre as fibras e a matriz polimérica, ocorreu uma mistura homogênea entre os componentes. O mesmo comportamento pôde ser verificado para os compósitos desenvolvidos com a fibra não modificada. Melhores resultados poderiam ser obtidos a partir da quebra criogênica dos corpos de prova, onde a tração dos mesmos não influenciaria na observação da incorporação das fibras na matriz polimérica.

Análise de Cor

A partir da análise da cor dos compósitos, a interferência da incorporação das fibras no PEBD pode ser medida, sendo que a análise visual pode ser verificada pela Figura 5.5, enquanto que os resultados gerados a partir de colorímetro estão apresentados na Tabela 5.2.



Figura 5.5: Corpos de prova dos compósitos

Nota: (a) PEBD 100 % e FBMA 0 %, (b) PEBD 95 % e FBMA 5 %, (c) PEBD 90 % e FBMA 10 %, (d) PEBD 80 % e FBMA 20 % (e) PEBD 95 % e FBM 5 %, (f) PEBD 90 % e FBM 10 % e (g) PEBD 80 % e FBM 20 %

A partir da Figura 5.5 pode-se constatar que a incorporação da FBMA ao PEBD ocorreu de maneira satisfatória, visto que os corpos de prova apresentam uma mistura homogênea entre os componentes dos compósitos. Os parâmetros de cor L^* , a^* e b^* dos compósitos estão dispostos na Tabela 5.2. μm

Tabela 5.2: Análise de cor dos compósitos

	L*	a*	b*
PEBD 100 %	82,51 ± 0,15 ^a	1,08 ± 0,41 ^e	-0,26 ± 0,75 ^f
FBMA 0 %			
PEBD 95 %	34,71 ± 0,33 ^b	7,20 ± 0,04 ^a	12,43 ± 0,3 ^a
FBMA 5 %			
PEBD 90 %	28,75 ± 0,38 ^c	7,16 ± 0,11 ^a	11,80 ± 0,07 ^b
FBMA 10 %			
PEBD 80 %	24,01 ± 0,39 ^f	5,83 ± 0,2 ^c	9,40 ± 0,35 ^d
FBMA 20 %			
PEBD 95 %	27,90 ± 0,04 ^d	7,30 ± 0,05 ^a	12,08 ± 0,06 ^{ab}
FBM 5 %			
PEBD 90 %	25,86 ± 0,15 ^e	6,74 ± 0,04 ^b	10,56 ± 0,08 ^c
FBM 10 %			
PEBD 80 %	24,43 ± 0,36 ^f	5,29 ± 0,06 ^d	8,53 ± 0,29 ^e
FBM 20 %			
p-Brown-Forsythe**	0,79	0,25	0,59
p-Anova***	<0,0001	<0,0001	<0,0001

** Teste de Homogeneidade (Brown-Forsythe).

*** Análise de Variância obtida pelo teste de ANOVA.

**** Diferentes letras na mesma coluna representam diferença estatística nos resultados de acordo com o teste de Fisher ($p < 0,05$).

O valor de L* indica a luminosidade do material, onde o PEBD puro apresentou alto valor de L* por tender à cor branca, enquanto que este mesmo parâmetro diminuiu consideravelmente com o aumento do teor de fibra no compósito, onde estes tenderam a cor preta, sendo que para o compósito incorporado com a FBM o valor de L* foi menor para as misturas com 5 e 10 % de fibra, se comparado com os compósitos com as fibras modificadas. O valor de a* varia entre as cores vermelho e verde, sendo que o PEBD puro tende a neutralidade, enquanto que os compósitos com as fibras incorporadas aproximam-se da cor vermelha. Por fim, o parâmetro b* varia entre as cores amarela e azul, sendo que o PEBD puro apresentou valor próximo a neutralidade entre as cores, enquanto que os compósitos apresentaram leve tendência a cor amarela.

DSC

A curva obtida por DSC proporciona a verificação da diferença de energia fornecida à substância e a um material de referência em função da temperatura, tanto em condições de aquecimento quanto de resfriamento (ARAÚJO et al., 2006). O segundo ciclo de aquecimento foi considerado para obter os dados de temperatura e energia, de modo a evitar a influência da umidade no primeiro ciclo. A Figura 5.6 e a Tabela 5.3 apresentam os resultados obtidos na análise de DSC.

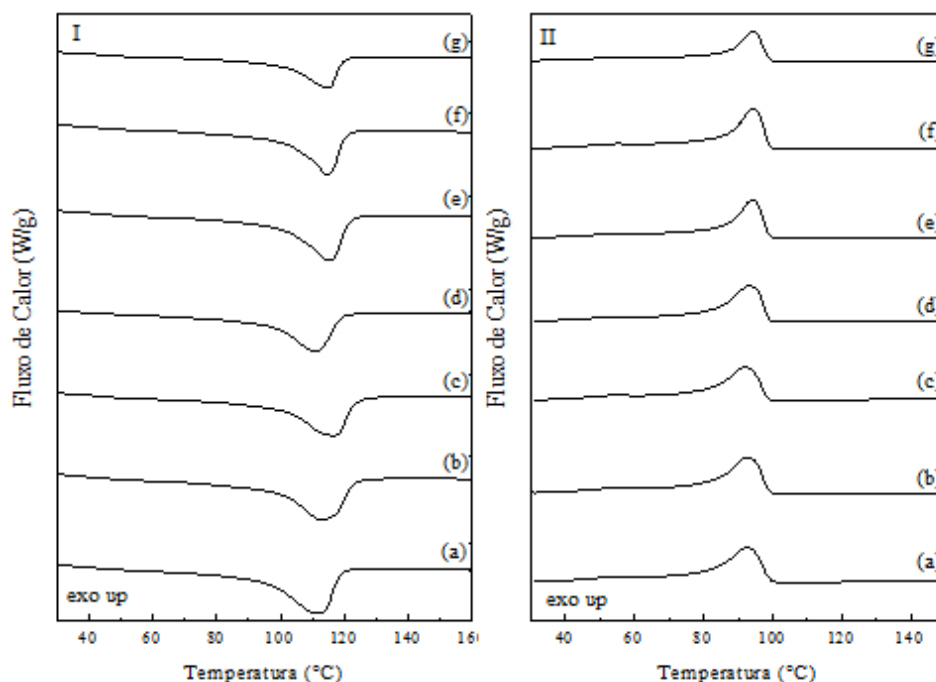


Figura 5.6: Curvas de DSC dos diferentes compósitos: I - fase de fusão; II – fase de cristalização
 Nota: (a) PEBD 100 % e FBMA 0 %, (b) PEBD 95 % e FBMA 5 %, (c) PEBD 90 % e FBMA 10 %, (d) PEBD 80 % e FBMA 20 % (e) PEBD 95 % e FBM 5 %, (f) PEBD 90 % e FBM 10 % e (g) PEBD 80 % e FBM 20 %

Quando submetidos a aquecimento de 30 a 160 °C, os compósitos apresentaram ponto de fusão entre a faixa de temperatura de fusão do PEBD puro que ocorre entre 110 e 115 °C (Figura 5.6 I). Contudo, o corpo de prova com o PEBD puro e extrudado apresentou baixa temperatura de fusão, enquanto que o compósito com incorporação de 10 % de fibra modificada demonstrou maior temperatura de fusão.

A Figura 5.6 II apresenta os resultados quando os compósitos foram submetidos a resfriamento de 160 a 30 °C, sendo que as amostras apresentaram temperatura de cristalização em valores próximos a 92 °C. Os resultados obtidos com a análise dos compósitos em DSC podem ser visualizados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3: Análise de DSC e cristalinidade dos compósitos

	T_0 (°C)	T_p (°C)	T_f (°C)	ΔH_m (J g ⁻¹)	Cristalinidade (%)
PEBD 100 %	98,19 ± 0,06 ^c	113,51 ± 0,00 ^b	118,61 ± 0,02 ^{bcd}	100,17 ± 1,82 ^a	34,78 ± 0,63 ^a
FBMA 0 %					
PEBD 95 %	94,28 ± 0,04 ^d	111,03 ± 0,00 ^f	127,70 ± 1,94 ^a	79,84 ± 0,9 ^d	29,18 ± 0,33 ^c
FBMA 5 %					
PEBD 90 %	97,88 ± 1,81 ^c	114,13 ± 0,09 ^a	121,06 ± 1,07 ^b	85,5 ± 4,08 ^c	32,99 ± 1,57 ^b
FBMA 10 %					
PEBD 80 %	100,28 ± 0,11 ^b	112,38 ± 0,00 ^c	119,49 ± 0,38 ^{bc}	74,76 ± 2,85 ^e	32,45 ± 1,24 ^b
FBMA 20 %					
PEBD 95 %	101,18 ± 0,03a ^b	111,9 ± 0,00 ^d	121,41 ± 3,59 ^b	90,05 ± 1,3 ^b	32,91 ± 0,48 ^b
FBM 5 %					
PEBD 90 %	101,82 ± 0,13 ^a	112,35 ± 0,00 ^c	115,31 ± 2,72 ^d	76,17 ± 0,92 ^{de}	29,39 ± 0,35 ^c
FBM 10 %					
PEBD 80 %	101,45 ± 0,06 ^a	111,4 ± 0,00 ^e	116,65 ± 0,08 ^{cd}	68,77 ± 1,9 ^f	29,85 ± 0,83 ^c
FBM 20 %					
p-Brown-Forsythe*	0,466	0,463	0,460	0,728	0,718
p-Anova**	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001

T_0 , Temperatura onset; T_p , Temperatura de pico; T_f , Temperatura final; ΔH_m , Entalpia de fusão.

* Teste de Homogeneidade (Brown-Forsythe).

** Análise de Variância obtida pelo teste de ANOVA.

***Diferentes letras na mesma coluna representam diferença estatística nos resultados de acordo com o teste de Fisher ($p < 0,05$).

A Tabela 5.3 com os dados obtidos pelo DSC evidencia que a entalpia de fusão diminuiu consideravelmente nas misturas em comparação com o PEBD puro. A Figura 5.7 relaciona a cristalinidade dos compósitos com as diferentes concentrações de fibras incorporadas na matriz polimérica.

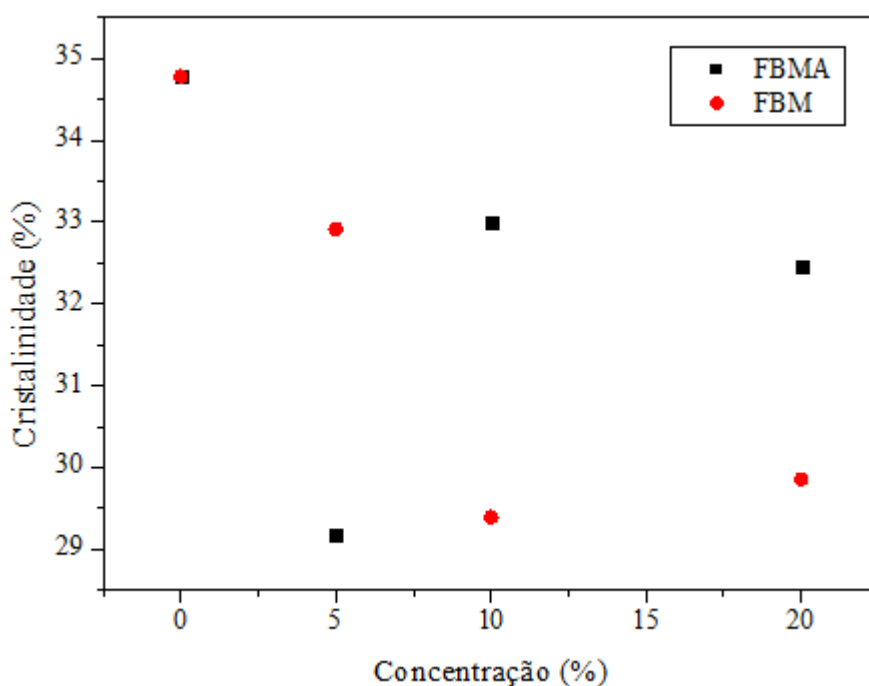


Figura 5.7: Cristalinidade dos compósitos obtidos com FBM e FBMA

A partir das entalpias de fusão foi possível obter o índice de cristalinidade dos compósitos, sendo que a cristalinidade das misturas foi menor se comparada com a cristalinidade do PEBD puro. Os resultados corroboram com trabalhos de Furlan et al. (2012), onde os mesmos afirmam que o grau de cristalinidade dos compósitos decresce com o aumento da concentração de fibras nas amostras. Para a incorporação de 5 % de fibra no compósito, a fibra não modificada apresentou maior cristalinidade que a fibra modificada, entretanto para os maiores teores de fibra (10 e 20 %) ocorreu o inverso, onde a cristalinidade dos compósitos obtidos com a fibra acetilada foi maior se comparada com os compósitos com fibra não modificada. Sendo assim, a modificação por acetilação influenciou na cristalinidade dos compósitos quando incorporados em teores maiores que 10 %.

TG

As técnicas de análise térmica de TG e DTG foram realizadas para avaliar a estabilidade térmica das fibras quando submetidas a variações de temperatura (MOTHÉ; ARAUJO, 2004), sendo que a termogravimetria proporciona informações sobre a natureza e degradação de um dado material (LUZ et al., 2008). Os dados de degradação térmica das fibras modificada e não modificada estão ilustrados na Figura 5.8.

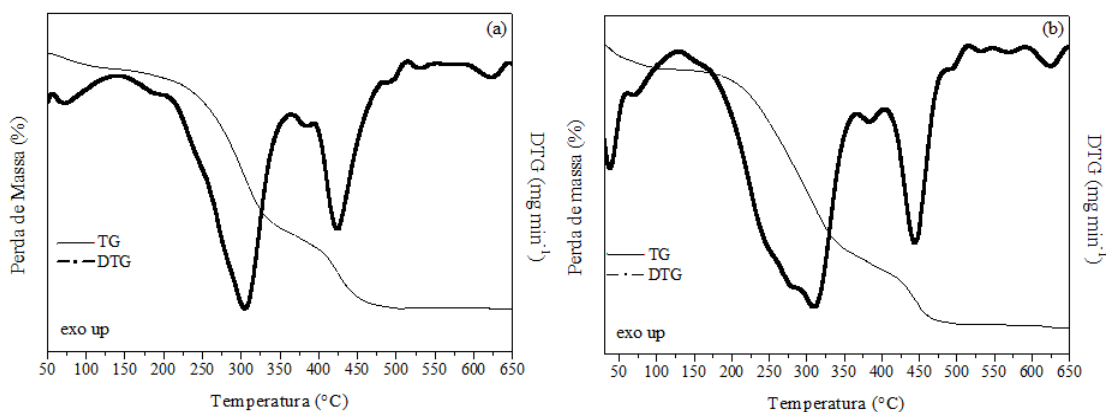


Figura 5.8: Curvas de TG-DTG das amostras: (a) FBM e (b) FBMA

Na análise de TG dos compósitos ocorrem três estágios, sendo o primeiro entre 30-100 °C correspondente a perda de umidade do material, e o segundo estágio em torno de 340 °C atribuída a clivagem de ligações glicosídicas da celulose (LUZ et al., 2008). Os resultados de temperatura e perda de massa em cada passo está apresentado na Tabela 5.4.

Tabela 5.4: Resultados de TG-DTG das amostras: (a) FBM e (b) FBMA

Amostras	Passos TG-DTG			
	Primeiro	Estabilidade	Segundo	Terceiro
(a)				
$\theta/^{\circ}\text{C}$	30-136	106-158	149-392	392-546
$T_p/^{\circ}\text{C}$	37,65	-	304,01	423,67
$\Delta m/\%$	9,646	-	64,743	23,118
(b)				
$\theta/^{\circ}\text{C}$	28-131	130-219	220-399	398-530
$T_p/^{\circ}\text{C}$	35,31	-	320,93	439,08
$\Delta m/\%$	7,683	-	76,497	15,633

θ : Variação de temperatura; T_p : Temperatura de pico; Δm : perda de massa.

Uma primeira etapa, até cerca de 130 °C, que corresponde a uma perda máxima de peso de 10 % e é seguida por uma segunda fase com mais de 70 % em perda de massa, até cerca de 400 °C. A terceira etapa final se estende até à temperatura de teste final habitual a cerca de 550 °C em associação com uma perda em torno de 20 % em massa (MONTEIRO et al., 2012). A partir da Tabela 5.4 verifica-se que a acetilação aumentou a estabilidade térmica das fibras, referente as temperaturas de pico das duas últimas perdas de massa, devido a remoção de água e ácidos durante a reação de modificação química.

A primeira perda refere-se a perda de umidade do material, enquanto que a segunda está relacionada a degradação da celulose que ocorre entre 200 e 400 °C, correspondendo a maior perda de massa, e por fim, o terceiro passo, em torno de 430 °C refere-se a degradação da lignina presente na fibra (LACERDA et al., 2009).

Ensaaios Mecânicos

A incorporação de fibras naturais a matrizes poliméricas está sendo muito estudada atualmente devido à necessidade de obter materiais biodegradáveis e reduzir a poluição ambiental. De acordo com Dufresne e Belgacem (2013) a incorporação de fibras em matrizes poliméricas aumenta a sua rigidez mecânica, sendo que este tipo de estudo deve ser explorado devido as vantagens de aplicação destes materiais. A Figura 5.9 e a Tabela 5.5 apresentam os resultados das propriedades mecânicas do PEBD puro e dos compósitos obtidos, quando submetidos ao ensaio de tração.

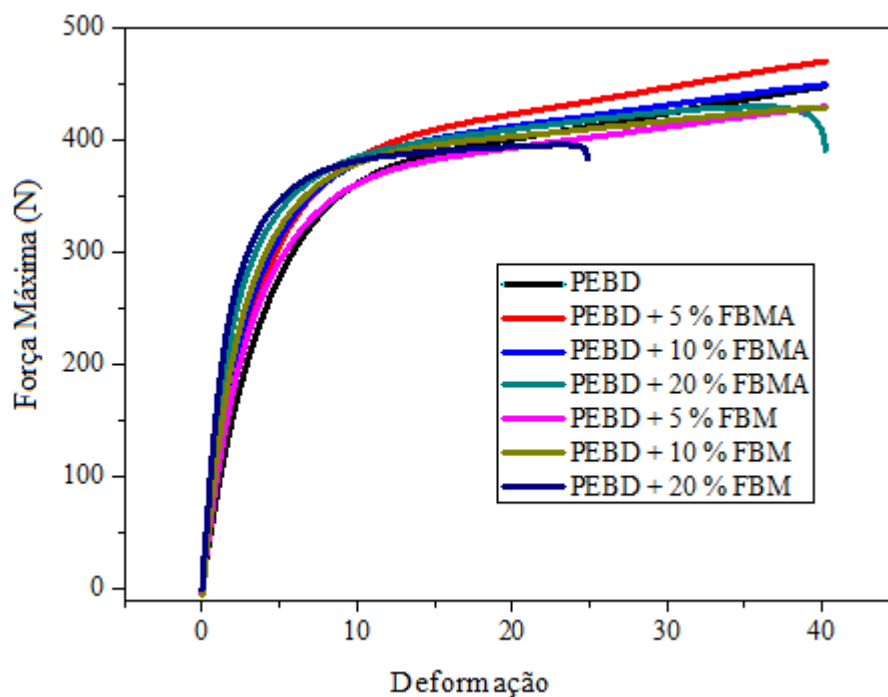


Figura 5.9: Relação entre força máxima e deformação obtida no ensaio de tração

No ensaio de tração, os corpos de prova foram submetidos a um esforço longitudinal, de modo que a resistência do material à ruptura foi medida. A força máxima de tração diminuiu com o aumento de fibra no compósito, sendo que este comportamento ocorre tanto para a fibra modificada quanto para a fibra não modificada. Desta forma, a incorporação de fibra de bagaço de mandioca influencia as características do PEBD quanto a ensaios de tração. A Tabela 5.5 apresenta os valores resultantes das propriedades mecânicas avaliadas durante o ensaio de tração.

Tabela 5.5: Parâmetros avaliados no ensaio de tração dos compósitos

Compósito	Módulo de Elasticidade (N mm ⁻²)	Força máxima (N)	Tensão Máxima (N mm ⁻²)	Deformação Máxima (%)	Força de Escoamento (N)	Tensão de Escoamento (N mm ⁻²)	Deformação no Escoamento (%)	Força de Ruptura (N)	Tensão de Ruptura (N mm ⁻²)	Deformação na Ruptura (%)	Energia (J)
PEBD 100 % FBMA 0 %	133,33 ± 4,36 ^f	489,52 ± 9,39 ^a	12,43±0,24 ^a	91,14 ± 5,12 ^a	171,14 ± 2,16 ^e	4,35 ^d ±0,05	3,20 ± 0,07 ^a	439,33 ± 1,4 ^a	11,16 ± 0,26 ^a	100,91 ± 5,75 ^a	29,71 ± 2,22 ^a
PEBD 95 % FBMA 5 %	160,34 ± 5,42 ^e	481,91 ± 10,8 ^b	12,24±0,27 ^b	73,41 ± 2,55 ^b	179,45 ± 2,10 ^d	4,56 ^c ±0,05	2,88 ± 0,08 ^b	435,49 ± 16,13 ^a	11,06 ± 0,41 ^a	82,54 ± 4,54 ^c	24,09 ± 1,33 ^b
PEBD 90 % FBMA 10 %	184,08 ± 7,95 ^d	456,71 ± 8,63 ^c	11,6±0,22 ^c	65,18 ± 2,12 ^c	182,92 ± 3,02 ^c	4,64 ^b ±0,08	2,60 ± 0,07 ^c	417,62 ± 12,97 ^b	10,61 ± 0,33 ^b	72,65 ± 4,49 ^d	20,34 ± 1,56 ^c
PEBD 80 % FBMA 20 %	247,63 ± 7,66 ^b	432,49 ± 7,9 ^e	10,98±0,2 ^d	50,89 ± 2,61 ^f	198,12 ± 2,58 ^a	5,03 ^a ±0,06	2,20 ± 0,04 ^d	397,61 ± 18,18 ^{cd}	10,1 ± 0,46 ^c	55,09 ± 3,11 ^e	14,86 ± 0,99 ^d
PEBD 95 % FBM 5 %	185,42 ± 6,52 ^d	446,84 ± 3,36 ^d	11,08±0,08 ^d	75,41 ± 2,34 ^b	149,19 ± 2,97 ^g	3,70 ^f ±0,07	2,22 ± 0,07 ^d	404,83 ± 8,25 ^c	10,04 ± 0,2 ^c	87,58 ± 6,57 ^b	24,29 ± 1,94 ^b
PEBD 90 % FBM 10 %	230,04 ± 8,7 ^c	432,94 ± 3,41 ^e	10,74±0,08 ^e	63,02 ± 2,61 ^d	163,83 ± 7,39 ^f	4,06 ^e ±0,18	2,03 ± 0,11 ^e	392,96 ± 9,96 ^{de}	9,74 ± 0,25 ^d	73,41 ± 5,10 ^d	20,14 ± 1,54 ^c
PEBD 80 % FBM 20 %	334,06 ± 12,2 ^a	404,61 ± 5,25 ^f	9,96±0,13 ^f	37,38 ± 2,3 ^g	189,47 ± 5,34 ^b	4,66 ^b ±0,13	1,70 ± 0,07 ^f	386,44 ± 6,34 ^e	9,51 ± 0,16 ^e	41,41 ± 3,12 ^f	10,74 ± 0,92 ^e
p-Brown-Forsythe*	2,71	2,99	3,11	2,38	3,03	2,91	0,7	2,28	2,41	0,86	1,08
p-Anova**	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001

* Teste de Homogeneidade (Brown-Forsythe).

** Análise de Variância obtida pelo teste de ANOVA.

***Diferentes letras na mesma coluna representam diferença estatística nos resultados de acordo com o teste de Fisher (p < 0,05).

As propriedades mecânicas dos compósitos obtidos podem ser avaliadas a partir dos resultados apresentados na Tabela 5.5. O módulo de elasticidade aumentou proporcionalmente com o aumento do teor de fibra no compósito, porém foi ainda maior para as amostras obtidas com a fibra não modificada. A força máxima à tração foi reduzida com o aumento da incorporação de fibras no compósito. As Figuras 5.10 e 5.11 apresentam a relação entre as diferentes concentrações de fibras incorporadas em PEBD, bem como a modificação (FBMA) e não modificação (FBM) das fibras, com as propriedades mecânicas analisadas no ensaio de tração.

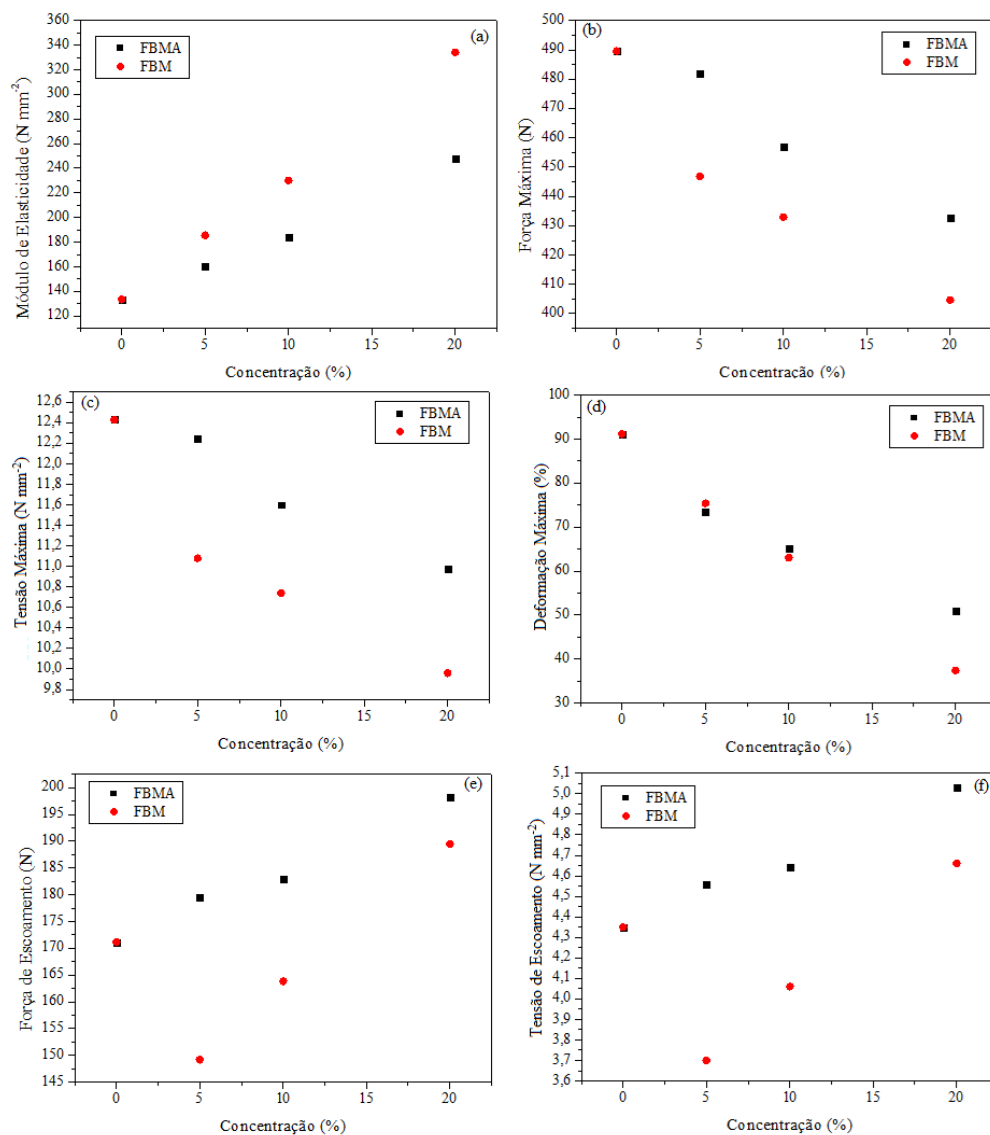


Figura 5.10: Relação entre a concentração dos compósitos e suas propriedades mecânicas (I)

Nota: (a) Módulo de Elasticidade, (b) Força Máxima, (c) Tensão Máxima, (d) Deformação Máxima, (e) Força de Escoamento e (f) Tensão de Escoamento.

A incorporação fibrosa na matriz polimérica aumentou o módulo de elasticidade, sendo que a fibra não modificada apresentou melhores resultados. Quanto à força máxima e à tensão máxima, houve redução dos mesmos proporcionalmente com o aumento do teor de fibra adicionado à matriz, porém a fibra modificada foi favorável nestes parâmetros, pois resultou em menor redução se comparado com os compósitos com as fibras não modificadas.

Houve redução da deformação máxima com o aumento da incorporação fibrosa, sendo que a diferença entre as fibras pode ser observada somente com 20 %, onde a fibra não modificada apresentou maior redução. Para a força e tensão de escoamento, houve aumento para os compósitos desenvolvidos com a fibra modificada e redução para aqueles com fibra não modificada, entretanto, para a incorporação de 20 % de fibra ocorreu aumento com os dois tipos de fibras incorporadas nos compósitos.

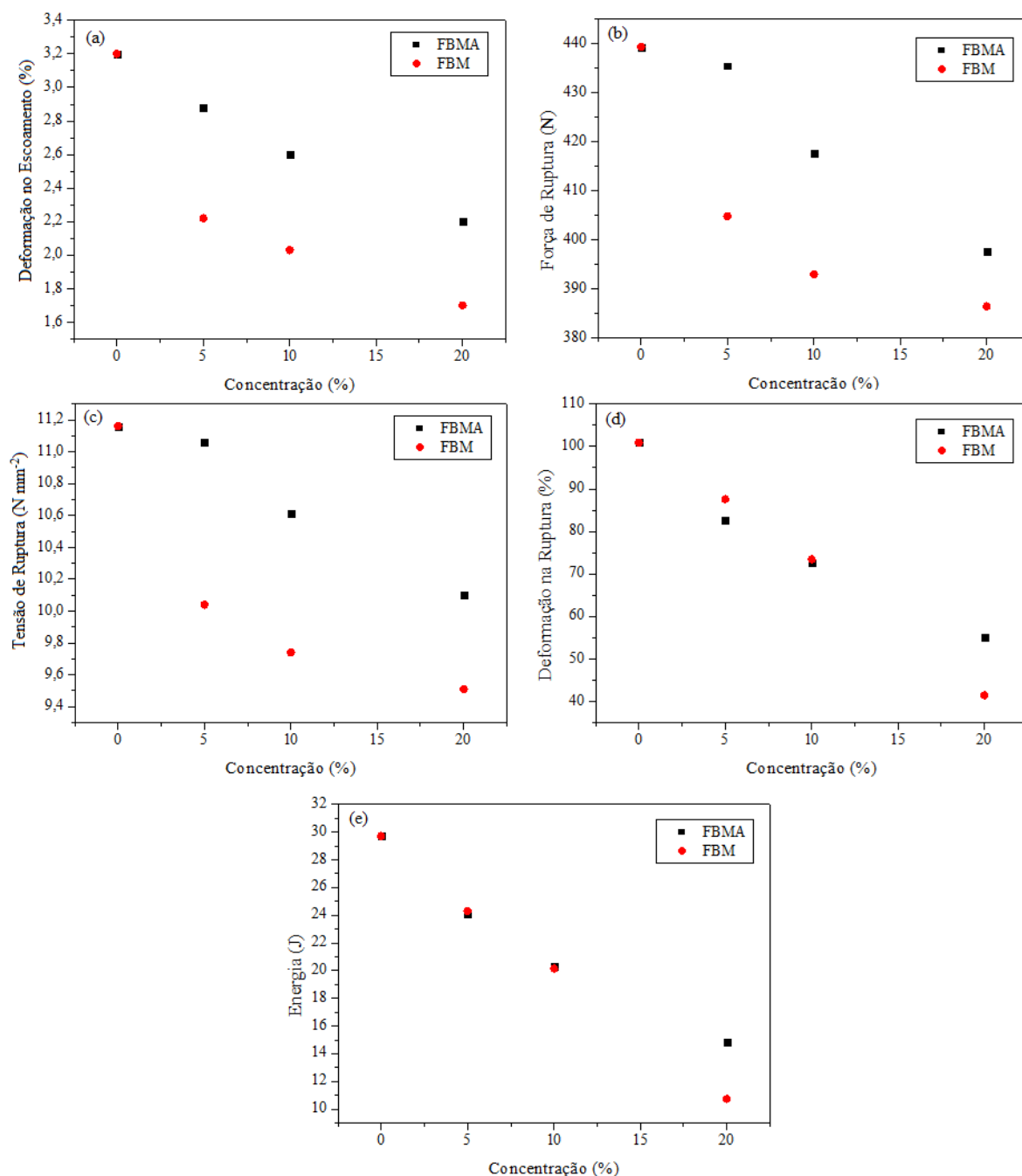


Figura 5.11: Relação entre a concentração dos compósitos e suas propriedades mecânicas (II)

Nota: (a) Deformação no Escoramento, (b) Força de Ruptura, (c) Tensão de Ruptura, (d) Deformação na Ruptura e (e) Energia.

Quanto à deformação no escoamento, força e tensão de ruptura, houve redução proporcionalmente com o aumento do teor fibroso à matriz, porém a fibra modificada influenciou de modo que a redução foi menor para os compósitos desenvolvidos com as mesmas. Pôde ser observado redução quanto a deformação na ruptura e valor de energia, entretanto não houve alteração significativa entre os compósitos desenvolvidos com 5 e 10 %

de fibra, porém com 20 % de incorporação, a fibra modificada influenciou de modo que a redução ocorreu de maneira menos significativa que a fibra não modificada.

De acordo com os resultados obtidos nos ensaios de tração, a tensão máxima de tração diminuiu com o aumento da incorporação de fibras no polímero, no entanto o módulo de elasticidade aumentou proporcionalmente com o aumento do teor de fibras no polímero. Em um estudo similar, Farias et al. (2014) avaliaram a incorporação de bagaço de mandioca em polietileno de baixa densidade, sendo que o mesmo comportamento para o ensaio de tração foi verificado.

Oliveira et al. (2010) realizaram acetilação em partículas de madeira e incorporaram em PEBD as partículas modificadas e não modificadas. Nos ensaios mecânicos, obtiveram aumento no módulo de tração e elasticidade proporcional com o aumento do teor de madeira incorporado no compósito, tanto para as partículas modificadas quanto para as fibras não modificadas. Em um estudo com compósitos de polipropileno reforçados com fibras também foi observado maior módulo de elasticidade e força, de acordo com os testes de tração (SIRÓ; PLACKETT, 2010).

Em um estudo realizado por Mothé e Araújo (2004) com desenvolvimento de compósitos de poliuretano com incorporação de fibras de curauá (5, 10 e 20 %), foram obtidos resultados similares aos apresentados neste trabalho. A força máxima diminuiu com o aumento da fibra nos compósitos, o módulo de elasticidade aumentou consideravelmente, enquanto que a deformação na ruptura diminuiu proporcionalmente ao aumento da incorporação fibrosa. Martins et al. (2004) observaram os mesmos comportamentos a partir da inclusão de fibras de sisal em poli (cloreto de vinila), onde foi constatado redução no módulo de tração e deformação na ruptura, e aumento no módulo de elasticidade, conforme aumentou a incorporação de fibra na matriz.

A Figura 5.12 e a Tabela 5.6 apresentam os resultados obtidos no ensaio de flexão do PEBD puro e dos compósitos obtidos.

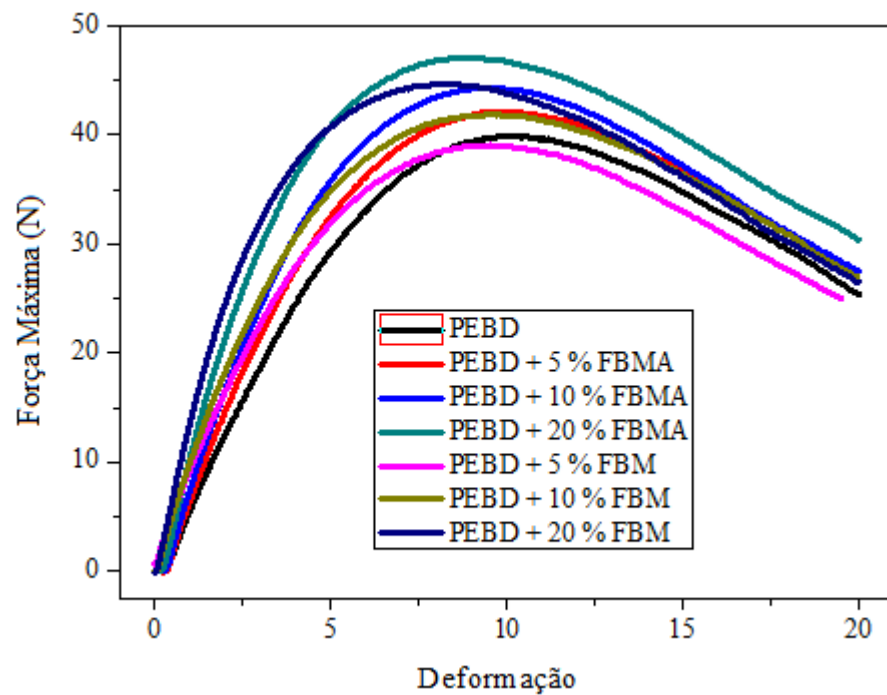


Figura 5.12: Relação entre a força máxima e deformação obtida no ensaio de flexão

Para o ensaio de flexão, os corpos de prova foram submetidos à uma força perpendicular ao eixo na região central do corpo de prova de modo que a força ficasse uniformemente distribuída, a qual verificou a resistência do material à deformação. A Tabela 5.6 apresenta os valores de força máxima de flexão e módulo de elasticidade, obtidos durante o ensaio de flexão.

Tabela 5.6: Parâmetros avaliados no ensaio de flexão dos compósitos

Compósito	Tensão Máxima (N mm ⁻²)	Módulo de Elasticidade (N mm ⁻²)
PEBD 100 %	10,13 ± 0,10 ^g	204,32 ± 8,44 ^e
FBMA 0 %		
PEBD 95 %	14,06 ± 0,21 ^d	245,98 ± 7,41 ^d
FBMA 5 %		
PEBD 90 %	14,57 ± 0,26 ^c	273,29 ± 11,80 ^c
FBMA 10 %		
PEBD 80 %	15,70 ± 0,19 ^a	362,73 ± 32,84 ^b
FBMA 20 %		
PEBD 95 %	12,59 ± 0,18 ^f	216,80 ± 5,11 ^e
FBM 5 %		
PEBD 90 %	13,89 ± 0,16 ^e	278,67 ± 7,86 ^c
FBM 10 %		
PEBD 80 %	15,09 ± 0,29 ^b	434,81 ± 22,52 ^a
FBM 20 %		
p-Brown-Forsythe*	0,115	<0,001
p-Anova**	<0,001	<0,001

* Teste de Homogeneidade (Brown-Forsythe).

** Análise de Variância obtida pelo teste de ANOVA.

***Diferentes letras na mesma coluna representam diferença estatística nos resultados de acordo com o teste de Fisher ($p < 0,05$).

De acordo com a Figura 5.12 e Tabela 5.6, a tensão máxima de flexão aumentou proporcionalmente com o aumento da incorporação da fibra no polímero. O módulo de elasticidade quanto à flexão também aumentou com o aumento da incorporação fibrosa na matriz polimérica, corroborando com o comportamento apresentado no ensaio de tração. A Figura 5.13 apresenta a relação entre a concentração dos compósitos e as propriedades de tensão máxima e módulo de elasticidade obtidos a partir do ensaio de flexão.

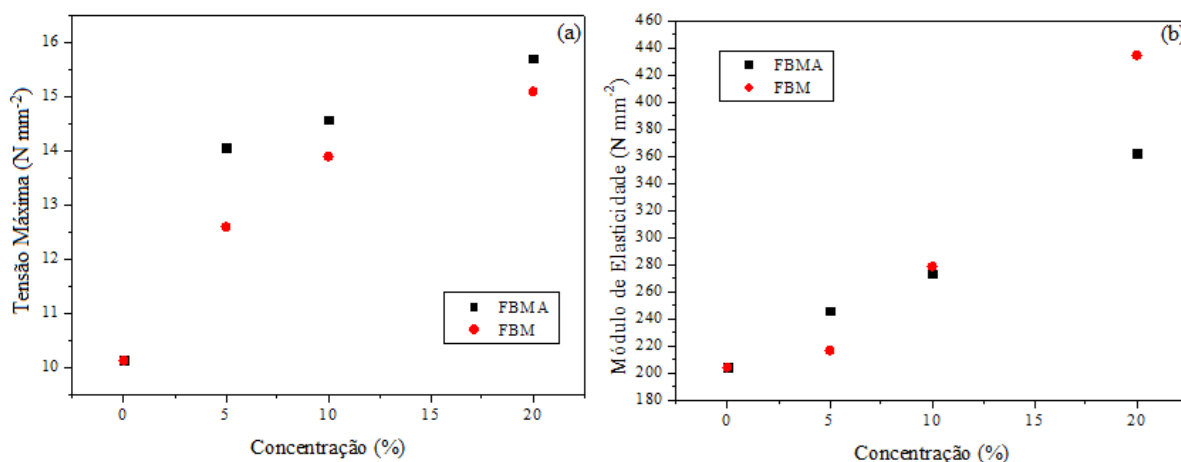


Figura 5.13: Relação entre as concentrações dos compósitos e as propriedades obtidas no ensaio de flexão
Nota: (a) Tensão Máxima e (b) Módulo de Elasticidade

Com os resultados obtidos a partir do ensaio de flexão, pode-se concluir que a fibra do bagaço de mandioca confere uma excelente matéria prima para ser aplicada em compósitos

por melhorar consideravelmente as propriedades de tensão máxima e módulo de elasticidade dos compósitos se comparado com o PEBD puro. O mecanismo de adesão interfacial entre a matriz polimérica (PEBD) e o reforço (FBM) influencia as propriedades mecânicas dos compósitos formados.

Kalaprasad et al. (2004) obtiveram compósitos de PEBD com fibras de sisal modificadas e verificaram aumento na tensão máxima de flexão proporcional com o aumento do teor de fibras nos compósitos. Similarmente, Khan et al. (2013) realizaram ensaios de flexão para verificar a resistência mecânica de compósitos formados por PEBD e fibras de banana acetiladas, onde os mesmos constataram que a tensão máxima de flexão aumentou com o aumento da concentração de fibra incorporada no polímero.

Em um estudo similar, Kim et al. (2008) desenvolveram compósitos de polipropileno com fibras de madeira e algodão em proporções de 10, 20 e 30 % e constataram que a resistência à flexão aumentou com o aumento do teor de fibra adicionada à matriz polimérica.

5.6. Conclusão

O processo de modificação realizado na fibra foi efetivo pelo fato de que houve substituição dos grupos hidroxila por acetila, tornando as mesmas com caráter mais hidrofóbico. Entretanto, os resultados obtidos nos testes mecânicos não diferenciaram significativamente entre os compósitos obtidos com as fibras modificadas e com as fibras não modificadas.

A incorporação dos diferentes teores (5, 10 e 20 %) de fibra do bagaço de mandioca modificada ou não modificada influenciou fortemente o comportamento mecânico dos compósitos. Com o aumento da quantidade de fibra adicionada à matriz polimérica verificou-se aumento nos módulos de elasticidade e tensão máxima de flexão, porém houve redução na tensão máxima de tração.

A partir deste estudo foi possível observar a viabilidade técnica de aproveitamento de subprodutos, pois além de contribuir para a redução da poluição ambiental, novos materiais com características diferenciadas podem ser obtidos, sendo cada vez mais importante a realização de estudos desta natureza.

Referências

ALTUN, Y.; DOĞAN, M.; BAYRAMLI, E. Comparative study of maleated and glycidyl methacrylate functionalized terpolymers as compatibilizers for low-density polyethylene-

wood flour composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 127, n. 2, p. 1010-1016, 2013.

ARAÚJO, A. A. D. S.; MERCURI, L. P.; SEIXAS, S. R. S.; STORPIRTIS, S.; MATOS, J. D. R. Determination of humidity and ash content of guarana commercial samples using conventional method and thermal analysis. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 42, p. 269-277, 2006.

ASTM. **ASTM D 638: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics**. Philadelphia, 2001a.

ASTM. **ASTM D 790: Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials**. Philadelphia, 2001b.

BENINCA, C.; DEMIATE, I.M.; LACERDA, L.G., CARVALHO FILHO, M.A.S; IONASHIRO, M.; SCHNITZLER, E. Thermal behavior of corn starch granules modified by acid treatment at 30 and 50 °C. **Eclética Química**, v.33, n.3, p. 13-18, 2008.

BHATNAGAR, A.; SAIN, M. Processing of cellulose nanofiber-reinforced composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 24, n. 12, p. 1259-1268, 2005.

BHATTACHARYA, D.; GERMINARIO, L. T.; WINTER, W. T. Isolation, preparation and characterization of cellulose microfibrils obtained from bagasse. **Carbohydrate Polymers**, v. 73, n. 3, p. 371-377, 2008.

CARARO, D. C.; NADAL, L. M. K.; PINHEIRO, L. A. Otimização do processo de acetilação do pó de madeira para aplicação em compósitos de matriz polimérica. **Revista de Engenharia e Tecnologia**, v. 3, n. 2, p. 100-106, 2011.

CHERIAN, B. M.; LEÃO, A. L.; DE SOUZA, S. F.; THOMAS, S.; POTHAN, L. A.; KOTTAISAMY, M. Isolation of nanocellulose from pineapple leaf fibres by steam explosion. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, n. 3, p. 720-725, 2010.

CORRALES, F.; VILASECA, F.; LLOP, M.; GIRONES, J.; MENDEZ, J.; MUTJE, P. Chemical modification of jute fibers for the production of green-composites. **Journal of Hazardous Materials**, v. 144, n. 3, p. 730-735, 2007.

COUTINHO, F. M.; MELLO, I. L.; SANTA MARIA, L. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 1, p. 1-13, 2003.

D'ALMEIDA, A. L. F. S.; CALADO, V.; BARRETO, D. W.; D'ALMEIDA, J. R. M. Acetylation of loofah fiber (*Luffa cylindrica*). **Polímeros**, v. 15, p. 59-62, 2005.

DEBIAGI, F.; KOBAYASHI, R. K. T.; NAKAZATO, G.; PANAGIO, L. A.; MALI, S. Biodegradable active packaging based on cassava bagasse, polyvinyl alcohol and essential oils. **Industrial Crops and Products**, v. 52, n. 0, p. 664-670, 2014.

DEMIATE, I. M.; KONKEL, F. E.; PEDROSO, R. A. Enzymatic determination of starch in doce de leite using dialysis. **Food Science and Technology (Campinas)**, v. 21, p. 339-342, 2001.

DUARTE, L. C.; JUCHEM, P. L.; PULZ, G. M.; BRUM, T. M. M.; CHODUR, N.; LICCARDIO, A.; FISCHER, A. C.; ACAUAN, R. B. Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros. **Pesquisas em Geociências**, v. 30, p. 3-15, 2003.

DUFRESNE, A.; BELGACEM, M. N. Cellulose-reinforced composites: from micro-to nanoscale. **Polímeros**, v. 23, p. 277-286, 2013.

FALADE, K. O.; ONYEOZIRI, N. F. Effects of cultivar and drying method on color, pasting and sensory attributes of instant yam (*Dioscorea rotundata*) flours. **Food and Bioprocess Technology**, v. 5, n. 3, p. 879-887, 2012.

FARIAS, F. O.; JASKO, A. C.; COLMAN, T. A. D.; PINHEIRO, L. A.; SCHNITZLER, E.; BARANA, A. C.; DEMIATE, I. M. Characterisation of Cassava Bagasse and Composites Prepared by Blending with Low-Density Polyethylene. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 57, n. 6, p. 821-830, 2014.

FIORDA, F. A.; JÚNIOR, M. S. S.; DA SILVA, F. A.; SOUTO, L. R. F.; GROSSMANN, M. V. E. Farinha de bagaço de mandioca: aproveitamento de subproduto e comparação com fécula de mandioca. **Pesquisa Agropecuária Tropical (Agricultural Research in the Tropics)**, v. 43, n. 4, 2013.

FURLAN, L. G.; DUARTE, U. L.; MAULER, R. S. Avaliação das propriedades de compósitos de polipropileno reforçados com casca de aveia. **Química Nova**, v. 35, n. 8, p. 1499-1501, 2012.

JOHN, M. J.; ANANDJIWALA, R. D. Recent developments in chemical modification and characterization of natural fiber-reinforced composites. **Polymer Composites**, v. 29, n. 2, p. 187-207, 2008.

JOHN, M. J.; THOMAS, S. Biofibres and biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 71, n. 3, p. 343-364, 2008.

KALAPRASAD, G.; FRANCIS, B.; THOMAS, S.; KUMAR, C. R.; PAVITHRAN, C.; GROENINCKX, G.; THOMAS, S. Effect of fibre length and chemical modifications on the tensile properties of intimately mixed short sisal/glass hybrid fibre reinforced low density polyethylene composites. **Polymer International**, v. 53, n. 11, p. 1624-1638, 2004.

KHAN, G. A.; SHAMS, A.; KABIR, M. R.; GAFUR, M.; TERANO, M.; ALAM, M. Influence of chemical treatment on the properties of banana stem fiber and banana stem fiber/coir hybrid fiber reinforced maleic anhydride grafted polypropylene/low-density polyethylene composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 128, n. 2, p. 1020-1029, 2013.

KIM, S.-J.; MOON, J.-B.; KIM, G.-H.; HA, C.-S. Mechanical properties of polypropylene/natural fiber composites: Comparison of wood fiber and cotton fiber. **Polymer Testing**, v. 27, n. 7, p. 801-806, 2008.

LACERDA, L. G.; ALMEIDA, R. R.; DEMIATE, I. M.; CARVALHO FILHO, M. A. S.; VASCONCELOS, E. C.; WOICIECHOWSKI, A. L.; BANNACH, G.; SCHNITZLER, E.; SOCCOL, C. R. Thermoanalytical and starch content evaluation of cassava bagasse as agro-industrial residue. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 52, p. 143-150, 2009.

LEITE, M. C.; FURTADO, C. R.; COUTO, L. O.; OLIVEIRA, F. L.; CORREIA, T. R. Avaliação da Biodegradação de Compósitos de Poli (ϵ -Caprolactona)/Fibra de Coco Verde. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 20, n. 5, p. 339-344, 2010.

LOPES, F. F. M.; ARAÚJO, G. T.; LUNA, S.; NASCIMENTO, J. W. B.; SILVA, V. R. Modificação das Propriedades das Fibras de Curauá por Acetilação. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 15, n. 3, p. 316-312, 2011.

LUZ, S.; DEL TIO, J.; ROCHA, G.; GONÇALVES, A. Cellulose and cellulignin from sugarcane bagasse reinforced polypropylene composites: Effect of acetylation on mechanical and thermal properties. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 39, n. 9, p. 1362-1369, 2008.

MAIA, T. F.; MULINARI, D. R. Influência do tolueno na modificação química das fibras de bagaço de cana-de-açúcar. **Cadernos UniFOA**, v. 16, p. 29-35, 2011.

MARTIN, A. R.; MARTINS, M. A.; MATTOSO, L. H. C.; SILVA, O. R. R. F. Caracterização química e estrutural de fibra de sisal da variedade Agave sisalana. **Polímeros**, v. 19, p. 40-46, 2009.

MARTINS, G. S.; IOZZI, M. A.; MARTINS, M. A.; MATTOSO, L. H. C.; FERREIRA, F. C. Caracterização mecânica e térmica de compósitos de poli (cloreto de vinila) reforçados com fibras de sisal Mechanical and thermal characterization of the polyvinyl chloride-sisal fibers composites. **Polímeros**, v. 14, n. 5, p. 326, 2004.

MIRABELLA, F. M.; BAFNA, A. Determination of the crystallinity of polyethylene/ α -olefin copolymers by thermal analysis: Relationship of the heat of fusion of 100% polyethylene crystal and the density. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 40, n. 15, p. 1637-1643, 2002.

MONTEIRO, S. N.; CALADO, V.; RODRIGUEZ, R. J. S.; MARGEM, F. M. Thermogravimetric behavior of natural fibers reinforced polymer composites—An overview. **Materials Science and Engineering: A**, v. 557, n. 0, p. 17-28, 2012.

MOTHÉ, C. G.; ARAUJO, C. R. D. Thermal and mechanical characterization of polyurethane composites with Curaua fibers. **Polímeros**, v. 14, p. 274-278, 2004.

MULINARI, D. R.; VOORWALD, H. J.; CIOFFI, M. O. H.; DA SILVA, M. L. C.; LUZ, S. M. Preparation and properties of HDPE/sugarcane bagasse cellulose composites obtained for thermokinetic mixer. **Carbohydrate Polymers**, v. 75, n. 2, p. 317-321, 2009.

NIE, S.; ZHANG, M.; YUAN, S.; DAI, G.; HONG, N.; SONG, L.; HU, Y.; LIU, X. Thermal and flame retardant properties of novel intumescent flame retardant low-density polyethylene

(LDPE) composites. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 109, n. 2, p. 999-1004, 2012.

OLIVEIRA, F. V.; VITAL, B. R.; DE CASTRO SILVA, J.; DE CASSIA OLIVEIRA, A. Efeito da acetilação das partículas de madeira de *Eucalyptus grandis* e da inclusão de partículas de polietileno e de embalagens cartonadas nas propriedades de chapas de aglomerado. **Revista Árvore**, v. 34, n. 5, p. 937-945, 2010.

OZEN, E.; KIZILTAS, A.; KIZILTAS, E. E.; GARDNER, D. J. Natural fiber blend—nylon 6 composites. **Polymer Composites**, v. 34, n. 4, p. 544-553, 2013.

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.

PEREIRA, L. T. P.; BELÉIA, A. D. P. Isolamento, fracionamento e caracterização de paredes celulares de raízes de mandioca (*Manihot esculenta*, Crantz). **Ciencia y Tecnologia de Alimentos**, v. 24, p. 59-63, 2004.

SIRÓ, I.; PLACKETT, D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. **Cellulose**, v. 17, n. 3, p. 459-494, 2010.

VATANASUCHART, N.; NAIVIKUL, O.; CHAROENREIN, S.; SRIROTH, K.. Molecular properties of cassava starch modified with different UV irradiations to enhance baking expansion. **Carbohydrate Polymers**, v. 61, n. 1, p. 80-87, 2005.

VENTURA, A. M. F. Os Compósitos e a sua aplicação na Reabilitação de Estruturas metálicas. **Ciência & Tecnologia dos Materiais**, v. 21, n. 3-4, p. 10-19, 2009.

ZAH, R.; HISCHIER, R.; LEÃO, A. L.; BRAUN, I. Curauá fibers in the automobile industry – a sustainability assessment. **Journal of Cleaner Production**, v. 15, n. 11–12, p. 1032-1040, 2007.

ZHANG, Y.; GAN, T.; LUO, Y.; ZHAO, X.; HU, H.; HUANG, Z.; HUANG, A.; QIN, X. A green and efficient method for preparing acetylated cassava stillage residue and the production of all-plant fibre composites. **Composites Science and Technology**, v. 102, n. 0, p. 139-144, 2014.

ZINI, E.; BAIARDO, M.; ARMELAO, L.; SCANDOLA, M. Biodegradable Polyesters Reinforced with Surface-Modified Vegetable Fibers. **Macromolecular Bioscience**, v. 4, n. 3, p. 286-295, 2004.

6. CAPÍTULO 4: OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CELULOSE NANOCRISTALINA A PARTIR DA FIBRA DO BAGAÇO DE MANDIOCA

6.1. Resumo

A nanocelulose consiste em partículas de celulose nanométricas, sendo que a mesma pode ser obtida a partir de hidrólise ácida resultando em celulose nanocristalina (CNC), ou a partir de tratamento mecânico, obtendo celulose nanofibrilada (CNF). A CNC pode ser obtida a partir de diferentes fontes, desde que estas possuam alto teor de celulose. Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi obter celulose nanocristalina a partir da fibra extraída do bagaço de mandioca, bem como caracterizar e verificar a eficiência e viabilidade do produto obtido e comparar com a CNC obtida a partir da celulose microcristalina (CMC). A fibra do bagaço de mandioca (FBM) foi tratada por branqueamento com clorito de sódio e sulfito de sódio, com o intuito de remover a lignina presente na mesma, obtendo a fibra do bagaço de mandioca branqueada (FBMB). A FBMB e a CMC passaram por hidrólise ácida com ácido sulfúrico (62,4 %) por 120 minutos, sendo em seguida submetidas à centrifugação e diálise, resultando em CNC. As suspensões da CNC obtidas a partir das duas diferentes fontes foram caracterizadas por potencial zeta e tamanho de partículas com a técnica de espalhamento dinâmico de luz (DLS), enquanto a CNC seca em *spray dryer* foi caracterizada por difração de raios X. Quanto aos resultados do potencial zeta, a CNC-CMC apresentou maior estabilidade de suspensão (-25,9 mV) se comparado com a CNC-FBMB (-21,0 mV). A CNC-CMC apresentou tamanho de partículas de 55,66 nm e a maioria das partículas de CNC-FBMB apresentaram 199 nm. A cristalinidade da FBMB (62,15 %) foi maior que a FBM (35,58 %) devido a remoção da lignina, porém a cristalinidade da CNC-CMC (76,64 %) após a secagem diminuiu se comparada com a CMC (78,21 %), sendo que as condições da hidrólise para a CMC devem ser otimizadas. Para a FBMB, entretanto, a obtenção da CNC resultou em maior cristalinidade (82,1 %), indicando que as condições de hidrólise foram ideais para esta matéria prima.

Palavras-Chave: Fibra, bagaço de mandioca, celulose nanocristalina, tamanho de partículas.

6.2. Abstract

Nanocellulose consists of nanosized cellulose particles, and it can be obtained from acid hydrolysis resulting in nanocrystalline cellulose (NCC), or from mechanical processing, obtaining nanofibrillated cellulose (NFC). The NCC can be obtained from different sources, provided that they are composed of a high content of cellulose. Thus, the aim of this study was to obtain nanocrystalline cellulose extracted from the fiber of cassava bagasse and to characterize, to verify the efficiency and viability of the product and compare it with the NCC obtained from microcrystalline cellulose (MCC). The fiber of cassava bagasse (FBM) was treated by bleaching with sodium chlorite and sodium sulfite in order to remove the lignin present in it, obtaining the fiber of cassava bagasse bleached (FBMB). The FBMB and CMC passed by acid hydrolysis with sulfuric acid (62.4 %) for 120 minutes and then were subjected to centrifugation and dialysis resulting in the NCC. The NCC suspension obtained from the two different sources were characterized by zeta potential and particle size with the dynamic light scattering technique (DLS), while the dry NCC by spray dryer was characterized by X-ray diffraction. As for the zeta potential, the NCC-MCC suspension showed higher stability (-25.9 mV) compared with the NCC-FBMB (-21.0 mV). The CNC-CMC had particle size of 55.66 nm, and the majority of NCC FBMB particles showed 199 nm. The crystallinity of FBMB (62.15 %) was higher than that of FBM (35.58 %) due to removal of lignin, but the crystallinity of CNC-CMC (76.64 %) after drying has decreased compared to CMC (78.21 %), and the hydrolysis conditions should be optimized. FBMB, on the other hand, when employed for obtaining CNC resulted in higher crystallinity (82.1 %), indicating that the hydrolysis conditions were ideal for this raw material.

Keywords: Fiber, cassava bagasse, nanocrystalline cellulose, particles size.

6.3. Introdução

Grande interesse tem sido dado às matérias primas obtidas a partir de recursos renováveis, com o intuito de atuarem como substitutos de produtos obtidos a partir de fontes petrolíferas (TEIXEIRA et al., 2010). Essas matérias primas normalmente apresentam baixo custo, biocompatibilidade, não toxicidade e biodegradabilidade, sendo alternativas para a redução da poluição ambiental como a diminuição do uso de plásticos não biodegradáveis (LIMA; BORSALI, 2004).

O Brasil apresenta um grande potencial para o desenvolvimento de produtos a partir de recursos renováveis como, por exemplo, resíduos lignocelulósicos (FURLAN et al., 2012). A produção de nanocelulose tem aumentado devido a sua alta resistência e rigidez combinada com baixo peso, biodegradabilidade e por ser renovabilidade (SIRÓ; PLACKETT, 2010).

O bagaço de mandioca consiste em um subproduto gerado industrialmente a partir do processamento para obtenção de amido de mandioca, onde o bagaço é obtido como resíduo sólido, sendo este constituído basicamente de fibras de celulose (15-50 %) e amido residual (40-60 %) (TEIXEIRA et al., 2005). Devido a estas características, o bagaço de mandioca pode atuar como matéria prima na obtenção de nanocelulose por ser uma fonte de fibras de celulose, onde a mesma pode ser facilmente isolada da hemicelulose e lignina (BHATTACHARYA et al., 2008; TEIXEIRA et al., 2009).

A celulose é o biopolímero natural mais abundante na natureza e apresenta-se como um recurso sustentável, biodegradável, possui baixa densidade, além de ter baixo custo (BHATTACHARYA et al., 2008; BRINCHI et al., 2013; MANDAL; CHAKRABARTY, 2014). A celulose, geralmente, está associada com lignina e hemicelulose, compondo uma biomassa lignocelulósica (BRINCHI et al., 2013).

Devido a ligações de hidrogênio presentes na estrutura da celulose, existe uma forte tendência de formação de cristais que tornam a celulose insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos (SILVA et al., 2009). A celulose é composta por regiões amorfas, menos ordenadas e mais suscetíveis ao ataque ácido, e por regiões cristalinas ordenadas (CASTRO-GUERRERO; GRAY, 2014).

As regiões cristalinas e amorfas de fibras celulósicas são variáveis conforme a espécie da planta, sendo assim, as características da nanocelulose obtida depende diretamente da matéria prima utilizada (MORAIS et al., 2013). As regiões amorfas surgem como imperfeições nas microfibrilas de celulose (SILVA et al., 2009), onde a hidrólise ácida da celulose remove estas regiões e libera nanopartículas cristalinas, comumente conhecidas como nanocristais de celulose ou *whiskers* (REHMAN et al., 2014).

O termo celulose nanocristalina, também chamada de nanocristais de celulose, pode ser atribuído a materiais que possuam pelo menos uma das suas dimensões menor que 100 nm (BRAS et al., 2010), além de possuir comprimentos que variam de 50 a 500 nm e alto grau de cristalinidade (54-88 %) (MOON et al., 2011). Os nanocristais de celulose possuem elevada rigidez, devido a sua estrutura cristalina e ordenada (KOS et al., 2014), alta cristalinidade e

tamanho nanométrico, podendo ser incorporadas em matrizes poliméricas por melhorar as propriedades mecânicas, de barreira, ópticas e dielétricas (HUBBE et al., 2008; MACHADO et al., 2012), porém possui elevada absorção de umidade, sendo a modificação química uma alternativa para torná-la hidrofóbica (MANDAL; CHAKRABARTY, 2014).

A celulose nanocristalina (CNC) pode ser obtida em laboratório a partir de diversas fontes celulósicas, e até mesmo a partir da celulose microcristalina (CMC) que possui dimensões entre 10 e 50 μm (BRINCHI et al., 2013). O intuito de obter elementos em nanoescala é eliminar falhas macroscópicas presentes nas fibras naturais, separando as partes livres de defeitos e altamente cristalinas (DUFRESNE; BELGACEM, 2013).

Muitas pesquisas tem sido realizadas recentemente com o intuito de obter a celulose nanocristalina a partir de diferentes fontes naturais, como algodão (MARTINS et al., 2011; CAO et al., 2013; MORAIS et al., 2013), bagaço de cana (BRAS et al., 2010; TEIXEIRA et al., 2011; MANDAL; CHAKRABARTY, 2011), bagaço de mandioca (TEIXEIRA et al., 2009; PASQUINI et al., 2010), milho (REHMAN et al., 2014), banana (PEREIRA et al., 2014), coco (ROSA et al., 2010) e sisal (MÓRAN et al., 2008; TEODORO et al., 2011).

O objetivo deste trabalho foi obter celulose nanocristalina a partir da fibra extraída do bagaço de mandioca, bem como caracterizar e verificar a eficiência e viabilidade do produto obtido e comparar com a CNC obtida a partir da celulose microcristalina.

6.4. Materiais e Métodos

6.4.1. Materiais

A fibra extraída do bagaço de mandioca (FBM) a partir de hidrólise enzimática consistiu na matéria prima utilizada para o desenvolvimento da celulose nanocristalina, além da celulose microcristalina (CMC, Synth, Diadema, SP, Brasil), sendo a mesma utilizada para verificar a eficiência da metodologia adotada.

Os reagentes empregados para o branqueamento das fibras foram: solução de clorito de sódio (NaClO_2 , 0,7 %, m/v, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, EUA), solução de ácido acético ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, 5 %, v/v, Synth, Diadema, SP, Brasil), solução de sulfito de sódio (Na_2SO_3 , 5 %, m/v, Anidrol, Diadema, SP, Brasil), solução de hidróxido de sódio (NaOH , 17,5 %, m/v, Dinâmica, Diadema, SP, Brasil) e dimetilsulfóxido (Synth, Diadema, SP, Brasil).

Para a extração da celulose nanocristalina empregou-se solução de ácido sulfúrico H_2SO_4 (62,4 %, m/m, Synth, Diadema, SP, Brasil) e para a diálise das mesmas utilizou-se membrana de celulose (D9402, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, EUA).

6.4.2. Métodos

Branqueamento

O pré-tratamento da fibra para o desenvolvimento da celulose nanocristalina foi realizado segundo Mandal e Chakrabarty (2011). A metodologia consiste, primeiramente, na deslignificação (branqueamento) da fibra do bagaço de mandioca. A fibra seca e moída foi adicionada em uma solução de clorito de sódio (0,7 %, m/v) com proporção de fibra:solução de 1:50 (m/v), em pH 4,0, sendo este ajustado com ácido acético 5 %. A mistura foi mantida em fervura por 5 horas para a remoção da lignina. Posteriormente, o resíduo foi filtrado em bomba a vácuo (TECNAL TE-058, Piracicaba, SP, Brasil), lavado com água destilada e fervido com 250 mL de sulfito de sódio (5 %, m/v) por 5 horas, seguido de filtragem e lavagem com água destilada, com remoção completa de lignina. O branqueamento foi realizado três vezes com o intuito de aumentar a eficiência de remoção de lignina da FBM.

Isolamento da celulose

O resíduo foi fervido com 250 mL de uma solução de hidróxido de sódio (17,5 %, m/v) por 5 horas. Posteriormente, o resíduo insolúvel (celulose) foi filtrado com água destilada, até a obtenção da neutralidade do filtrado. O material foi seco em estufa (TECNAL TE394/2, Piracicaba, SP, Brasil) a 40 °C/12 h e adicionado a 50 mL de dimetilsulfóxido (DMSO) em um banho de água a 80 °C/3 h. O produto obtido foi filtrado em bomba a vácuo (TECNAL TE-058, Piracicaba, SP, Brasil), lavado com água destilada e seco em estufa (TECNAL TE394/2, Piracicaba, SP, Brasil) a 40 °C/12 h, obtendo a fibra do bagaço de mandioca branqueada (FBMB).

Obtenção de celulose nanocristalina

A CNC foi obtida de acordo com a metodologia proposta por Bondeson et al. (2006) com algumas modificações, onde o produto (FBMB) foi submetido a uma hidrólise ácida (1:10, celulose:ácido) com H₂SO₄ (62,4 %, m/m) a 45 °C por 2 h, sob agitação constante (600-650 rpm) em agitador de hélice (IKA – RW 20 digital, Splabor, Presidente Prudente, SP, Brasil). O ácido foi adicionado à mistura de água e FBMB/CMC por gotejamento em banho de gelo, a fim de evitar um superaquecimento do sistema. Após o período de agitação, água destilada gelada (1:5) foi adicionada com o intuito de parar a reação. A suspensão foi

centrifugada três vezes por 5 minutos a 9.500 rpm e 10 °C em centrífuga (ROTINA 420R, Hettich, Alemanha). Depois que o sobrenadante adquiriu coloração turva, a suspensão foi dialisada em membrana de celulose (14.000 Da) até o pH se tornar neutro (72 horas). Em seguida a suspensão foi colocada em um processador ultra-sônico de ponteira (VC 505, Sonics & Materials, Newtown, CT, EUA) durante 5 minutos a 300 W em um banho de gelo para evitar um possível superaquecimento que poderia provocar a desulfatação das fibras de celulose nanocristalina. A suspensão foi filtrada em bomba à vácuo (TECNAL TE-058, Piracicaba, SP, Brasil) para remoção de possíveis contaminantes, onde uma parte da suspensão obtida foi mantida em temperatura de 4 °C, enquanto que outra foi submetida a secagem por *spray dryer*.

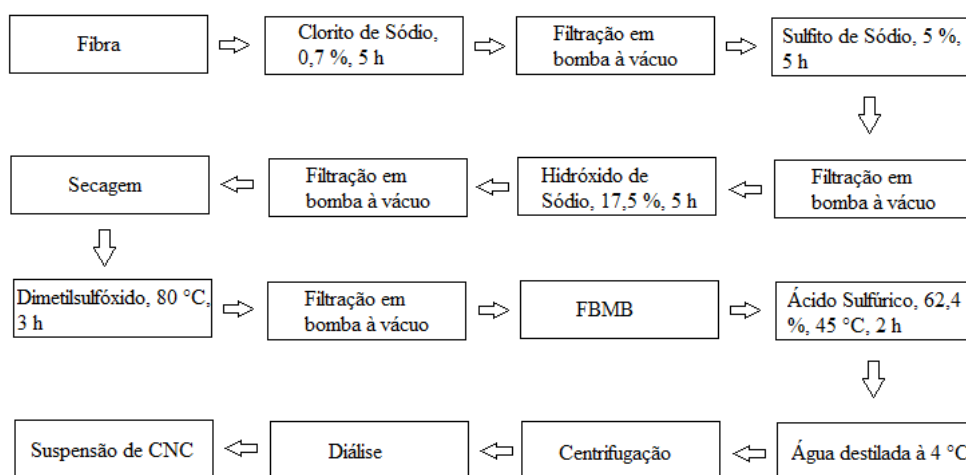


Figura 6.1: Fluxograma para obtenção de suspensão de CNC

Secagem

O *spray dryer* (MSD 0.5, Labmaq do Brasil, Ribeirão Preto, SP, Brasil) foi empregado para a secagem das suspensões sob as seguintes condições: ar comprimido, taxa de fluxo de gás de $2 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$, taxa de alimentação da suspensão de $0,48 \text{ L h}^{-1}$ e temperatura de saída de 120 °C.

Caracterização fibrosa

A análise de fibra detergente neutro (FDN) foi realizada segundo Van Soest et al. (1991) com filtração em cadinho de fundo poroso que consistiu em refluxar a amostra (1 g) com detergente neutro por 60 minutos, seguido de filtração com lavagem com água quente e

acetona, sendo o resíduo seco, pesado e incinerado em mufla (JUNG 2310, Blumenau, SC, Brasil) para determinar as cinzas, determinando por diferença a quantidade de FDN (celulose, hemicelulose e lignina) na amostra.

A fibra detergente ácido foi determinada segundo a metodologia AOAC 973.18 (AOAC, 2000a) que consiste em realizar os mesmos procedimentos de FDN, quantificando os teores de celulose e lignina na amostra.

Para quantificar a lignina foi realizado um tratamento no resíduo de FDA, onde os cadinhos com os resíduos foram lavados com H_2SO_4 72 % (v/v), sendo a celulose arrastada pelo ácido e após secagem e pesagem, determinado o teor de lignina na amostra (RATTANACHOMSRI et al., 2009).

Concentração de CNC

A concentração da celulose nanocristalina foi determinada por pesagem de alíquotas de 10 mL das suspensões e mantidas em estufa a 60 °C/12 h (TECNAL TE394/2, Piracicaba, SP, Brasil), sendo que as concentrações (g mL^{-1}) foram calculadas a partir da diferença entre o peso inicial e final (TEIXEIRA et al., 2010).

Termogravimetria (TG)

A análise termogravimétrica das amostras de CMC, FBMB e dos pós obtidos após secagem das suspensões de CNC (8,5-9,0 mg, previamente secas a 105 °C/1 h) foi realizada num instrumento de TGA-50 Shimadzu (Shimadzu Corporation, Quioto, Japão). Programas de temperatura foram executados a partir de 25 °C a 600 °C a uma taxa de aquecimento de 20 °C min^{-1} , sob atmosfera de ar comprimido (100 mL min^{-1}).

Difração de Raios X

A cristalinidade e o polimorfismo da CMC, FBM, FBMB e das CNCs obtidas foram verificados por difração de raios X. Os difratogramas de raios X foram coletados em um equipamento Rigaku Ultima IV (Rigaku, Tóquio, Japão) com $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,544 \text{ \AA}$) da radiação a 40 kV e 20 mA (BENINCA et al., 2008). A análise foi realizada a 20 °C num intervalo de ângulo de 2θ de 5-40 ° com um período de medição de 5 s/ 2θ .

Espectroscopia na Região do Infravermelho Médio (FTIR)

Os espectros de FTIR foram obtidos em um espectrofotômetro Shimadzu FT-IR 8400 (Shimadzu Corporation, Quioto, Japão) na região de 4000-400 cm^{-1} , com as amostras adequadamente dispersas em pastilhas de KBr, tal como descrito por Demiate et al. (2000).

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia das fibras e das CNCs após secagem foram examinadas usando um microscópio eletrônico de varredura (Tescan, VEGA 3, Brno, República Checa). Todas as amostras foram recobertas com ouro e examinadas no microscópio eletrônico de varredura sob uma tensão de aceleração de 25 kV.

Microscópio Eletrônico de Varredura com Fonte de Elétrons

Os detalhes estruturais da superfície da suspensão da CNC-FBMB foram observados em um microscópio eletrônico de varredura equipado com uma fonte de elétrons (Magellan XHR 400L FE-SEM-FEI, Nanolab Technologies, Milpitas, CA, EUA), sendo que o mesmo proporciona visualização da superfície das amostras em escala nanométrica. As leituras foram realizadas com 25 kV de tensão de aceleração e aumento de 200.000 x.

Potencial Zeta

A medida do potencial zeta das suspensões de CNC foi determinada utilizando-se um equipamento Malvern Zetasizer Nano ZS90 (Malvern Instruments, Worcestershire, Inglaterra), por meio de alíquotas diluídas em água destilada na proporção de 1:100 (v/v). O tamanho de partículas foi verificado por este mesmo equipamento a partir de medidas de alíquotas das suspensões, utilizando-se a técnica de espalhamento dinâmico de luz (DLS).

6.4.3. Análise Estatística

A diferença estatística foi avaliada por análise de variância (ANOVA), considerando-se nível de significância estatística ($p < 0,05$). A homogeneidade foi determinada pelo teste de Brown-Forsythe ($p \geq 0,05$). Os resultados dos procedimentos experimentais foram avaliados por análise de variância, seguido pelo teste de Fisher. Todas as análises estatísticas foram realizadas utilizando o software STATISTICA 8.0 (Statsoft Inc., Tulsa, OK, EUA).

6.5. Resultados e Discussão

De acordo com Nascimento et al. (2014) quanto maior o teor de lignina presente na fibra maior a quantidade de reagentes necessários para removê-la e proporcionar o desenvolvimento da CNC. A lignina reage com o clorito de sódio formando cloreto de lignina (ABRAHAM et al., 2011). Este complexo é altamente solúvel em solução de sulfito de sódio, sendo realizado o tratamento com o intuito de absorver o cloreto de lignina formado (MANDAL; CHAKRABARTY, 2011). Por fim, o tratamento com dimetilsulfóxido (DMSO) objetiva inchar a celulose para que o ácido sulfúrico possa facilmente difundir pelas fibras (MANDAL; CHAKRABARTY, 2011).

A hidrólise ácida dissolve a região amorfa, restando as regiões cristalinas simples e bem definidas (BONDENSON et al., 2006; ABRAHAM et al., 2011; MOON et al., 2011; TEIXEIRA et al., 2011), porém diminui significativamente a estabilidade térmica da CNC formada (ROSA et al., 2010). O ácido sulfúrico introduz cargas negativas na superfície da celulose, facilitando a nanofibrilação da mesma para posteriormente formar a CNC.

Caracterização Fibrosa

A Tabela 6.1 apresenta os resultados obtidos a partir das análises de FDN e FDA para a quantificação dos teores de celulose, hemicelulose e lignina das amostras de FBM e FBMB.

Tabela 6.1: Resultados da quantificação fibrosa da FBM e FBMB

	FBM (%)	CV (%)	FBMB (%)	CV (%)	p-(Brown-Forsythe)*	p-(Anova)**
FDN	61,47 ± 0,53 ^b	0,01	93,81 ± 2,80 ^a	0,03	0,411	<0,0001
FDA	63,11 ± 0,69 ^b	0,01	94,10 ± 0,5 ^a	0,01	0,881	<0,0001
Celulose	51,52 ± 2,80 ^b	0,05	90,55 ± 0,75 ^a	0,01	0,459	<0,0001
Hemicelulose	0,00 ± 0,00	0,00	0,00 ± 0,00	0,00	-	-
Lignina	11,59 ± 2,11 ^a	0,18	3,55 ± 0,34 ^b	0,09	0,372	0,003

* Teste de Homogeneidade (Brown-Forsythe).

** Análise de Variância obtida pelo teste de ANOVA.

***Diferentes letras na mesma linha representam diferença estatística nos resultados de acordo com o teste de Fisher ($p < 0,05$).

Dados com p -Anova $\geq 0,05$ não receberam letras para representar diferença estatística.

Os resultados apresentados na Tabela 6.1 demonstram que o branqueamento realizado na FBM aumentou consideravelmente o teor de celulose e reduziu a lignina, tornando a FBMB uma excelente matéria prima para obtenção de CNC. O intuito do branqueamento era remover a lignina em sua totalidade, porém para que isto fosse possível deveria ser realizado o processo de branqueamento por mais vezes. No entanto, a deslignificação foi efetiva, visto

que reduziu a lignina em aproximadamente 70 %. Com estes resultados, a FBMB pode ser comparada a CMC quanto ao teor celulósico, tendo em vista que a CMC possui 97 % de celulose. A Figura 6.2 demonstra as imagens da FBM, CMC e FBMB.

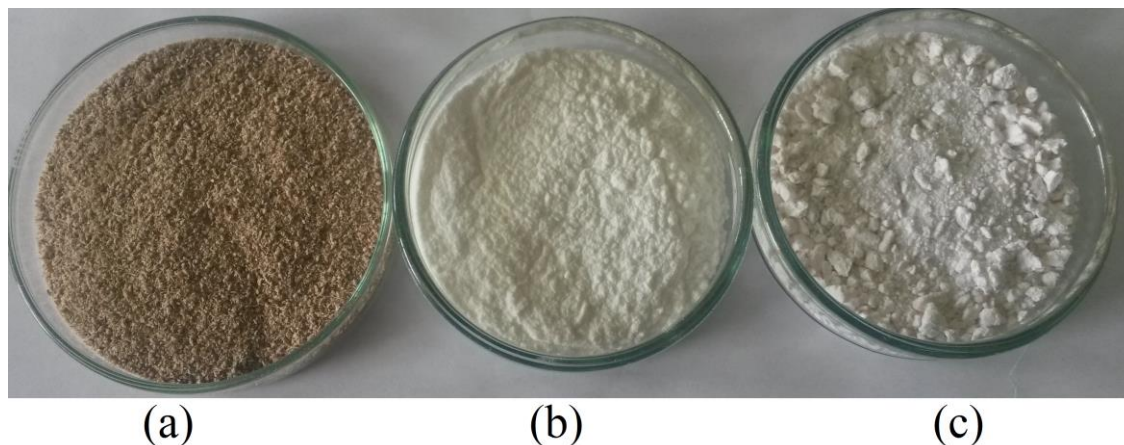


Figura 6.2: Imagens das amostras: (a) FBM, (b) CMC e (c) FBMB

Visualmente, o aspecto da FBMB ficou muito similar a CMC, além de perder a aparência fibrosa apresentado na FBM aparentando possuir apenas celulose na sua composição. Quanto ao tamanho de partícula, as amostras de FBM e FBMB possuíam 250 μm , enquanto que a CMC apresenta aproximadamente 50 μm .

Alguns trabalhos demonstram a obtenção de CNC a partir da madeira, sendo que a mesma possui 47,2 % de celulose, 25,9 % de hemicelulose e 26,1 % de lignina, enquanto que a FBM possui maior teor de celulose (51,5 %) e menor teor de lignina (11,6 %), facilitando a remoção da lignina para obtenção de CNC (LI et al., 2012).

Concentração de CNC

As amostras de celulose nanocristalina obtidas a partir da CMC e da FBMB apresentaram, ambas, concentração de 0,3 g mL^{-1} , sendo este resultado efetivo se comparado com outros trabalhos, como Teixeira et al. (2010), os quais obtiveram concentração de 0,007 g mL^{-1} na obtenção de celulose nanocristalina a partir de fibras de algodão. A figura 6.3 apresenta o aspecto das suspensões de CNC obtidas neste trabalho.

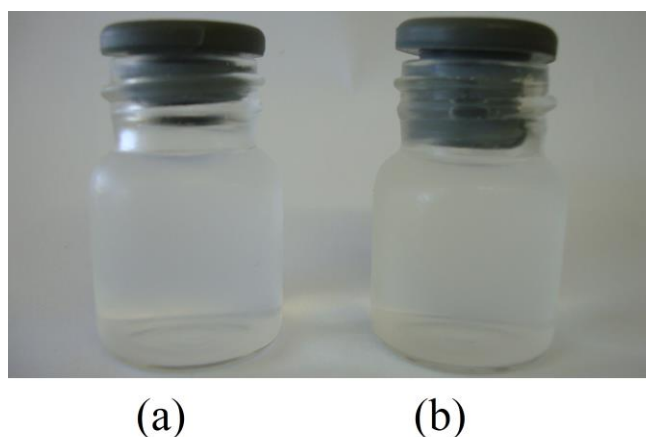


Figura 6.3: Suspensões das amostras: (a) CNC-CMC e (b) CNC-FBMB

Sugere-se, a partir da Figura 6.3, que a obtenção de celulose nanocristalina foi efetiva por apresentar aspecto da suspensão como sugerido na literatura. Alguns trabalhos, como Teixeira et al. (2009) com CNC a partir de bagaço de mandioca, Rosa et al. (2010) com CNC a partir de fibras de coco e Teixeira et al. (2010) com CNC a partir de fibras de algodão, obtiveram suspensões de CNC que tendiam a cor marrom devido a presença de lignina que não foi removida no processo de branqueamento (ROSA et al., 2010). No entanto, em trabalhos apresentados por Teixeira et al. (2011) com CNC a partir de bagaço de cana e Moraes et al. (2013) com CNC a partir de fibras de algodão, o aspecto das suspensões apresentava-se transparente e turvo, corroborando com o resultado obtido neste trabalho.

TG

A análise termogravimétrica (TG) foi realizada para determinar a presença ou ausência de diferentes componentes orgânicos e para avaliar a quantidade de material inorgânico. A Figura 6.4 apresenta as curvas de TG obtidas para as amostras de CMC, FBMB, CNC-CMC e CNC-FBMB.

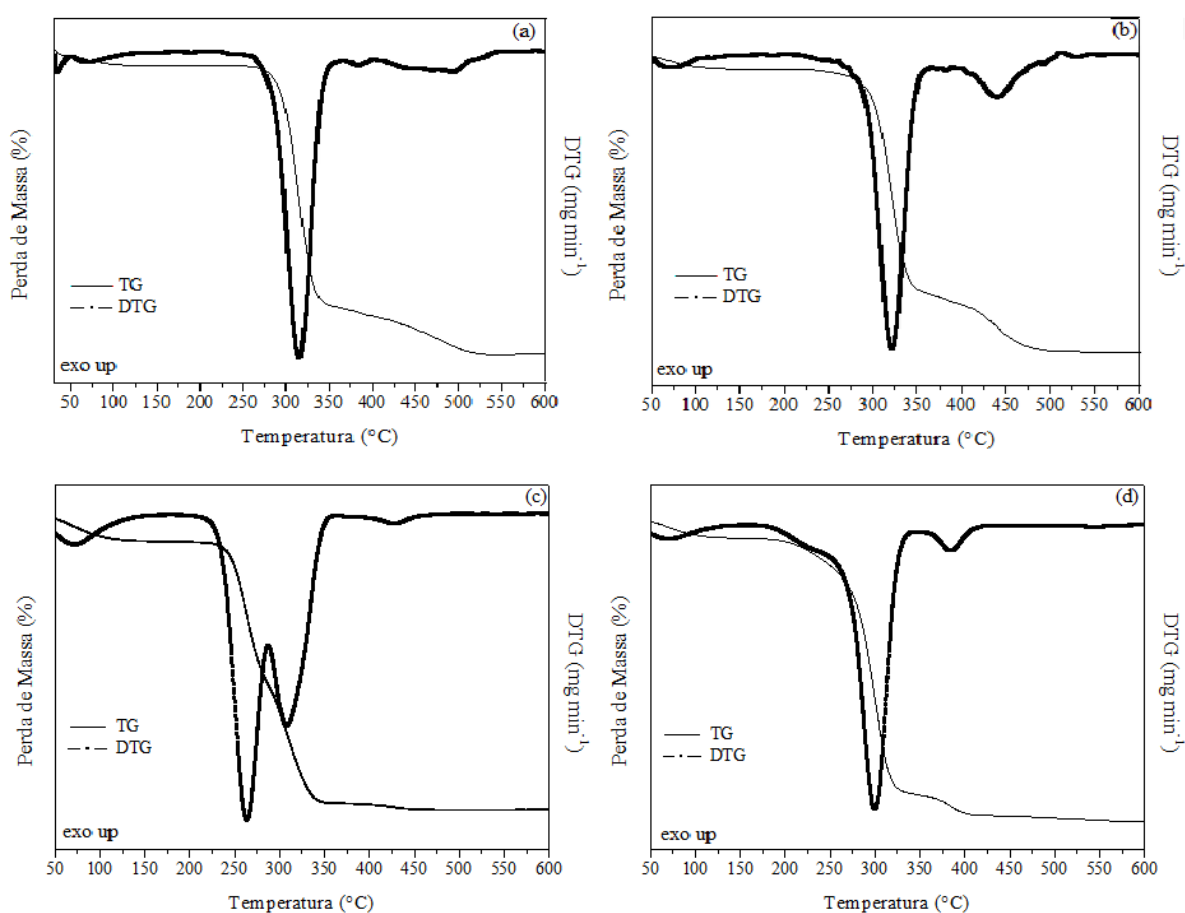


Figura 6.4: Curvas de TG-DTG das amostras: (a) CMC, (b) FBMB, (c) CNC-CMC e (d) CNC-FBMB

A Tabela 6.2 apresenta os resultados da análise térmica quanto as temperaturas de pico e perda de massa em cada passo de TG/DTG.

Tabela 6.2: Resultados de TG-DTG das amostras: (a) CMC, (b) FBMB, (c) CNC-CMC e CNC-FBMB

Amostras	Passos TG-DTG			
	Primeiro	Estabilidade	Segundo	Terceiro
(a)				
$\theta/^{\circ}\text{C}$	26-123	123-250	250-349	350-524
$T_p/^{\circ}\text{C}$	34,17	-	314,29	493,22
$\Delta m/\%$	0,91	-	74,68	5,24
(b)				
$\theta/^{\circ}\text{C}$	28-131	130-219	220-398	398-530
$T_p/^{\circ}\text{C}$	35,31	-	320,93	439,08
$\Delta m/\%$	7,68	-	76,49	15,63
(c)				
$\theta/^{\circ}\text{C}$	16-123	123-211	212-274	274-335
$T_p/^{\circ}\text{C}$	34,84	-	249,56	295,31
$\Delta m/\%$	8,24	-	38,17	45,22
(d)				
$\theta/^{\circ}\text{C}$	29-129	129-184	185-312	312-395
$T_p/^{\circ}\text{C}$	45,58	-	287,67	374,32
$\Delta m/\%$	5,96	-	67,20	15,26

θ : Variação de temperatura; T_p : Temperatura de pico; Δm : perda de massa.

A primeira perda de massa, entre 30 e 130 °C, ocorreu devido a evaporação da umidade e produtos voláteis. O resíduo obtido em 600 °C foi de aproximadamente 14 % para a CMC, 8 % para a FBMB, 3 % para a CNC-CMC e 8 % para a CNC-FBMB, devido a alguns constituintes inorgânicos como cálcio e potássio (MORELLI et al., 2012), além da incorporação de sais no material, provenientes de reagentes utilizados nos processos de branqueamento e hidrólise para obtenção da nanocelulose. Nas temperaturas de decomposição entre 305 e 375 °C houve 86 e 76 % de perda de massa referente a celulose para as amostras de CMC e FBMB, respectivamente (PRINS et al., 2006). O mesmo efeito foi observado por Lan et al. (2011), com temperaturas de decomposição de 338 °C para a celulose extraída do bagaço de cana.

Os grupos sulfato adicionados à celulose a partir da hidrólise ácida separam as celuloses presentes em dois grupos, sendo um deles aquele em que a celulose foi altamente atacada pelos grupos sulfato, enquanto que o outro grupo de celulose não foi sulfatado. As celuloses sulfatadas apresentam menor estabilidade térmica, ou seja, a degradação ocorre em temperaturas mais baixas se comparada com a fibra pura; a celulose não sulfatada apresenta temperatura de degradação superior (ROMAN; WINTER, 2004). A redução da estabilidade térmica pode ser explicada devido à rápida redução de peso das moléculas de celulose durante a hidrólise ácida, além do rearranjo e reorientação dos cristais de celulose (MANDAL; CHAKRABARTY, 2011).

Para as amostras de CNC a decomposição da celulose sulfatada ocorreu em temperaturas de 250 e 288 °C para CNC-CMC e CNC-FBMB, respectivamente. No terceiro passo as temperaturas de degradação foram de 295 e 374 °C para CNC-CMC e CNC-FBMB, respectivamente, onde a CNC-CMC apresenta alta perda de massa, comparável a perda do segundo passo, indicando que a sulfatação ocorreu apenas em uma parte da celulose disponível. Já a CNC-FBMB apresentou baixa perda de massa no terceiro passo, evidenciando que para este material a sulfatação ocorreu de maneira mais intensa, onde a quantidade de celulose não sulfatada foi baixa. Este mesmo comportamento foi verificado por Mandal e Chakrabarty (2011), que estudaram a NCC obtida a partir do bagaço de cana, por Li et al. (2009) quando extraíram NCC das cascas da amoreira e por Teodoro et al. (2011) com a extração de NCC de fibras de sisal.

Difração de Raios X

A análise por difração de raios X foi realizada para verificar a alteração na cristalinidade das amostras frente aos tratamentos de branqueamento e hidrólise. A Figura 6.5 apresenta os difratogramas das amostras obtidas. A cristalinidade das amostras foi calculada de acordo com a equação 6.1.

$$IC (\%) = \frac{(I_{002} - I_{am})}{I_{002}} \times 100 \quad (6.1)$$

Sendo que, IC = índice de cristalinidade; I_{002} = intensidade máxima de difração ($2\theta = 22,5^\circ$ para celulose I e $21,7^\circ$ para celulose II); I_{am} = intensidade de difração amorfa ($2\theta = 18,5^\circ$ para celulose I e 16° para celulose II) (PENG et al., 2013).

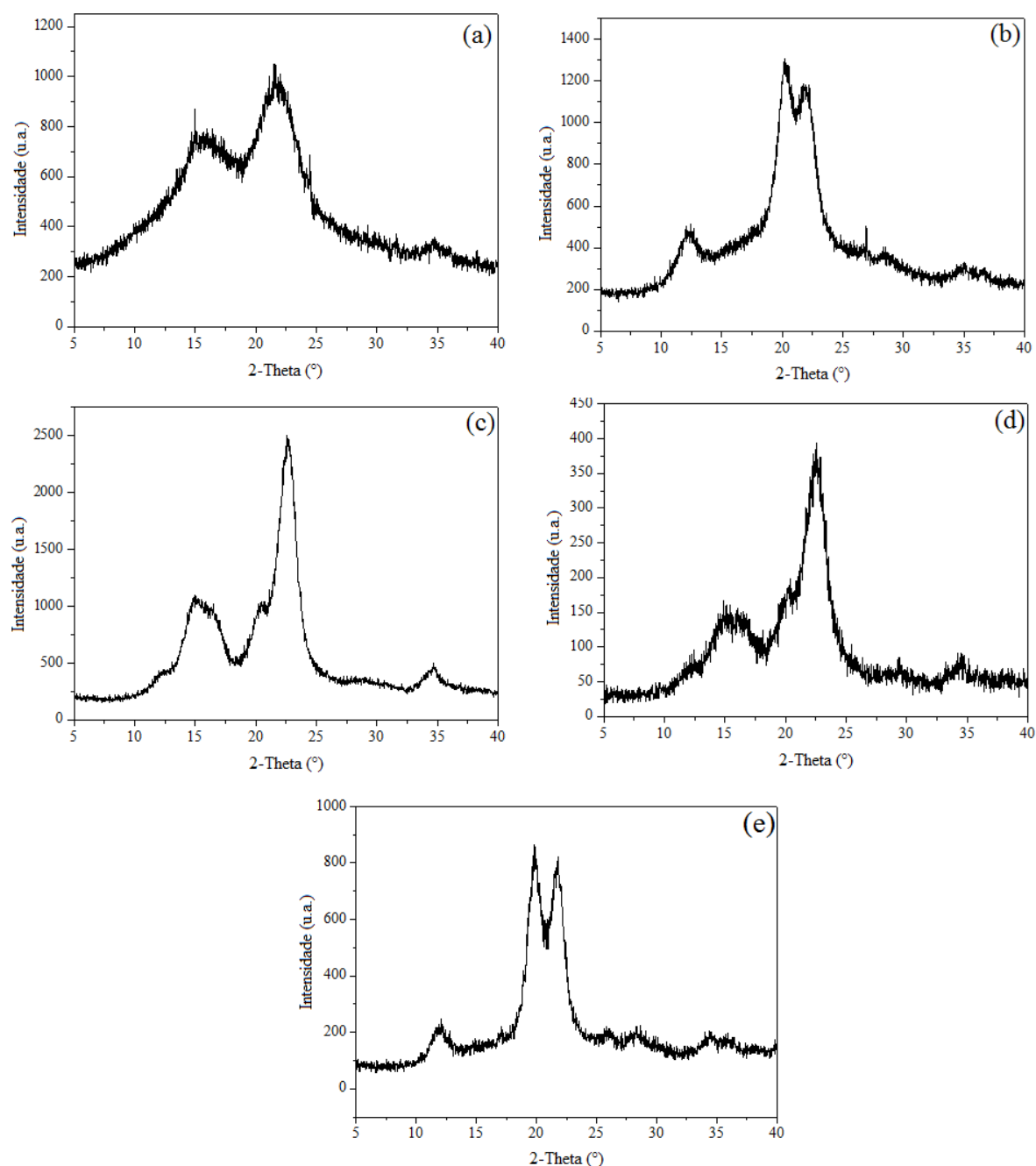


Figura 6.5: Difratoformas de Raios X das amostras: (a) FBM, (b) FBMB, (c) CMC, (d) CNC-CMC e (e) CNC-FBMB

Com a Figura 6.5 foi possível verificar que a FBM e a CMC apresentam comportamento de celulose tipo I com fração amorfa (intensidade do vale mínimo) entre 18 e 19 ° (2 θ) e fração cristalina (pico máximo) entre 22 e 23 ° (2 θ). Na amostra FBMB ocorreu uma mudança na conformação da celulose, onde a mesma apresentou comportamento de celulose tipo II com fração amorfa entre 13 e 15 ° e fração cristalina entre 18 e 22 °

(PEREIRA et al., 2012). A mudança na conformação na amostra FBMB pode ser explicada devido ao tratamento com hidróxido de sódio (mercerização) (ABDUL KHALIL et al., 2012; UTO et al., 2013).

Em um estudo realizado por Borysiak e Garbarczyk (2003) foi verificada a formação de três picos referentes à celulose II após mercerização, sendo $2\theta = 12,5^\circ$, 20° e 22° , corroborando com os resultados obtidos para a amostra FBMB. O teor de celulose II aumenta com o aumento do tempo de reação de mercerização, assim como com o aumento da concentração de NaOH da solução (BORYSIK; DOCZEKALSKA, 2005).

As cristalinidades relativas da fibra do bagaço de mandioca (FBM), fibra do bagaço de mandioca branqueada (FBMB), celulose microcristalina (CMC), celulose nanocristalina obtida a partir da CMC (CNC-CMC) e celulose nanocristalina obtida a partir da FBMB (CNC-FBMB) foram de 35,58, 62,15, 78,21, 76,64 e 82,1 %, respectivamente. O branqueamento da FBM foi efetivo visto que a cristalinidade da FBMB aumentou consideravelmente. O mesmo comportamento foi observado por Pasquini et al. (2010) onde os mesmos obtiveram celulose nanocristalina a partir das fibras do bagaço de mandioca, porém resultou em baixo grau de cristalinidade (54,1 %). A cristalinidade da CNC-CMC diminuiu se comparada com a CMC, entretanto, para a CNC obtida a partir da FBMB o comportamento inverso foi verificado, visto que a cristalinidade aumentou, sendo que as condições de hidrólise devem ser melhor estudadas para a CMC, porém para a FBMB estas condições foram ideais.

FTIR

A espectroscopia na região do infravermelho médio possibilita avaliar as modificações químicas que ocorrem durante os tratamentos químicos, como remoção da lignina no branqueamento, além de comparar a estrutura entre a CMC e a FBMB, as quais deveriam apresentar estruturas similares. A Figura 6.6 apresenta os resultados de FTIR das amostras de FBM, FBMB e CMC.

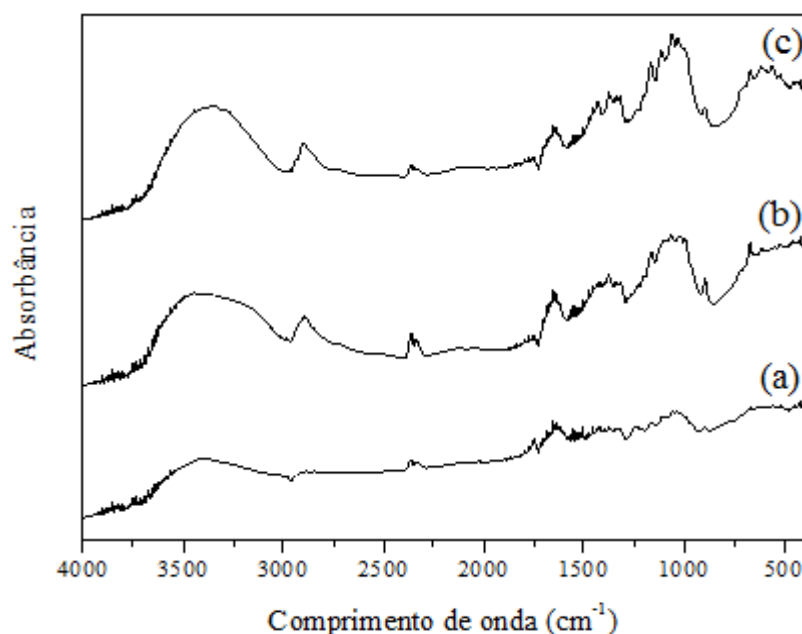


Figura 6.6: Espectroscopia na região do infravermelho médio das amostras: (a) FBM, (b) FBMB e (c) CMC

Aparentemente, os espectros de FBMB e CMC são similares, demonstrando eficiência durante o branqueamento. O pico presente entre 3500 e 3200 cm^{-1} refere-se ao estiramento OH característico da celulose, sendo que este se apresenta mais evidente nas amostras FBMB e CMC, confirmando a alta concentração de celulose nestas amostras. Já a amostra FBM apresenta pico menor entre 3500 e 3200 cm^{-1} por possuir menor conteúdo de celulose (MANDAL; CHAKRABARTY, 2011). O pico presente em 897 cm^{-1} corresponde a estrutura da celulose e este ocorre apenas nas amostras FBMB e CMC (ALEMDAR; SAIN, 2008), onde o teor de celulose é maior nas amostras de FBMB e CMC.

A lignina apresenta bandas características entre 1600 e 1500 cm^{-1} relacionado com as vibrações dos anéis aromáticos. A presença de lignina também pode ser confirmada a partir do pico em 1244 cm^{-1} indicando alongamento de ligações éter (C-O-C). Apenas a amostra (a) apresenta pico característico nesta banda, visto que a CMC não possui lignina na sua composição e a FBMB apresenta baixa concentração deste componente (REHMAN et al., 2014).

A hemicelulose apresenta pico em 1720 cm^{-1} , não sendo este pico observado nas amostras, pois a hemicelulose foi removida durante o processo enzimático de obtenção da fibra do bagaço de mandioca e não está presente na amostra de CMC (MARENGO et al., 2013).

MEV

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras CMC, CNC-CMC, FBMB e CNC-FBMB após a secagem estão apresentadas na Figura 6.7.

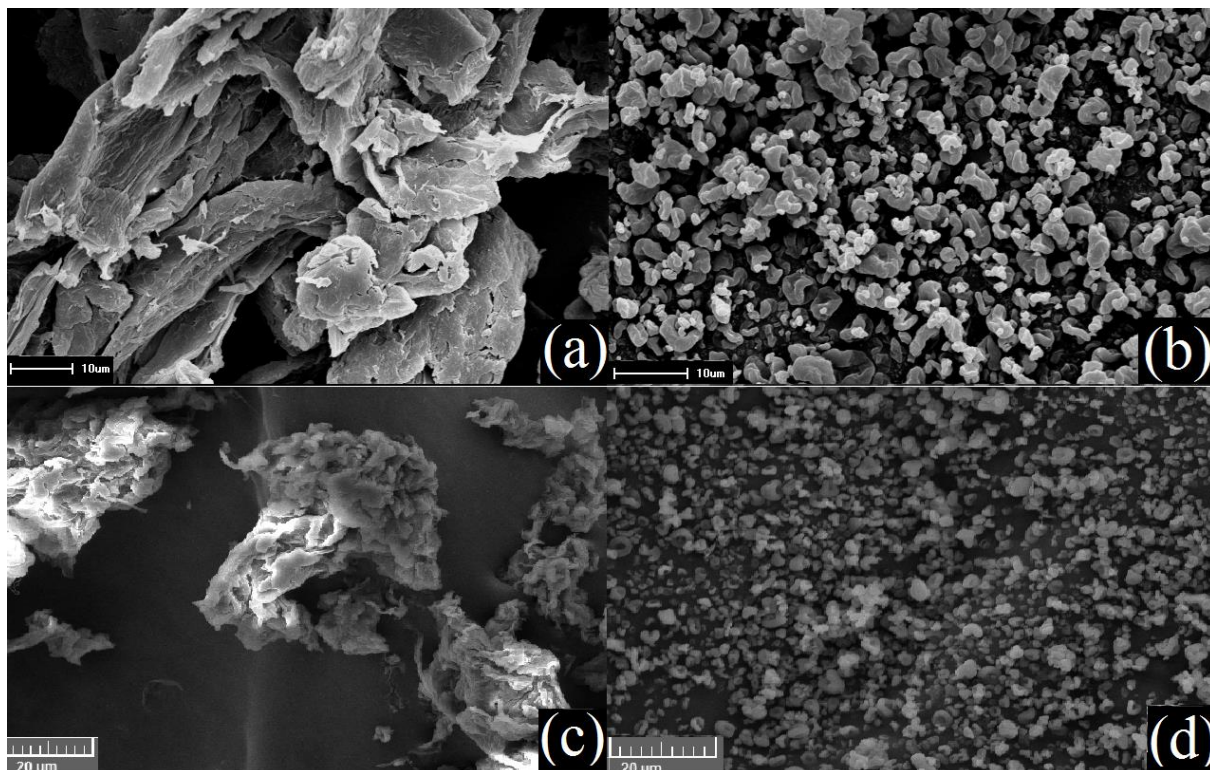


Figura 6.7: Imagens de MEV das amostras: (a) CMC (1000x), (b) CNC-CMC (1200x), (c) FBMB (1000x) e (d) CNC-FBMB (1200x)

A partir da Figura 6.7 é possível observar que após a secagem por *spray drying* houve a formação de uma morfologia esférica, além de partículas consideravelmente menores, confirmando a formação de partículas nanométricas a partir da hidrólise ácida. O mesmo comportamento foi constatado para as duas diferentes matérias primas, indicando redução no tamanho de partículas após a hidrólise ácida.

Microscópio Eletrônico de Varredura com Fonte de Elétrons

A superfície da suspensão de CNC-FBMB foi analisada em microscópio eletrônico de varredura e as imagens obtidas estão dispostas na Figura 6.8.

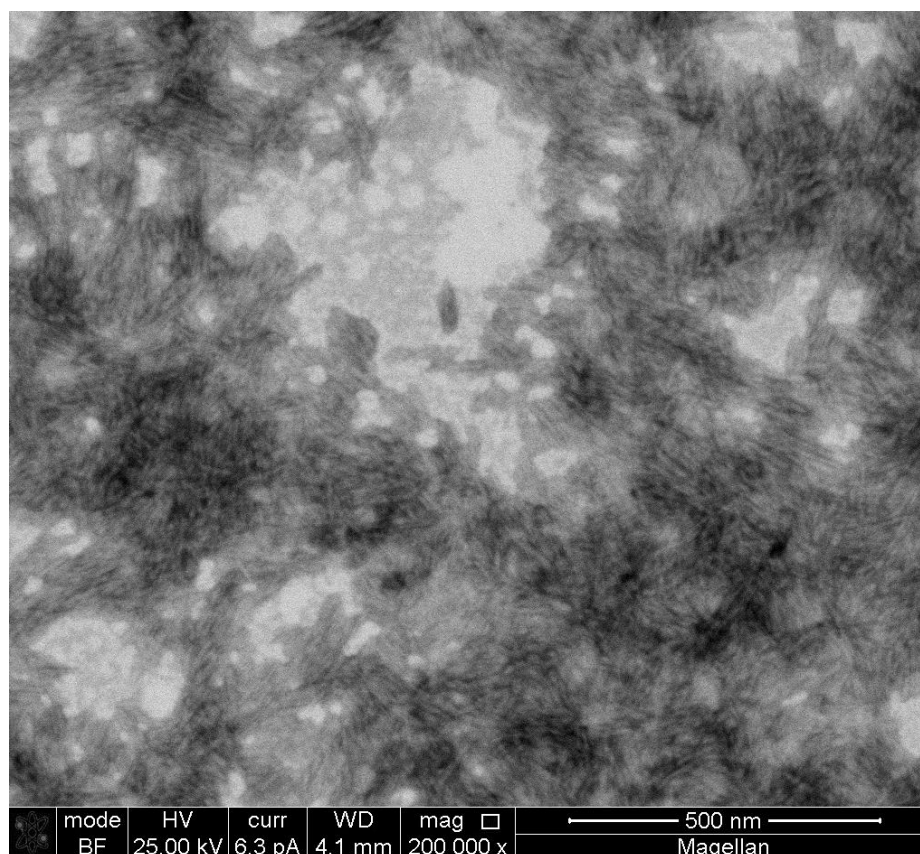


Figura 6.8: Imagens das nanofibrilas de FBMB obtidas em FE-SEM-FEI

A partir da Figura 6.8 pode-se verificar as imagens das nanofibrilas obtidas após a hidrólise para a FBMB, sendo que as mesmas apresentam comprimentos menores que 500 nm, comprovando a eficiência da hidrólise na redução de tamanho das partículas, sendo este fato comprovado na análise de tamanho de partículas como apresentado nos resultados do próximo tópico com a maioria das partículas com tamanhos próximos a 200 nm. As partículas após a secagem apresentam aspecto rugoso da superfície decorrente da aglomeração das fibras individuais de CNC que possuem formato acicular (PENG et al., 2012).

Potencial Zeta

O potencial zeta possibilita verificar a estabilidade da dispersão coloidal, indicando o grau de repulsão entre as partículas. Um alto valor de potencial zeta (em módulo) confere maior estabilidade à suspensão, ou seja, a dispersão coloidal apresenta-se resistente à agregação. Entretanto, quando o valor de potencial zeta é baixo, existe maior atração entre as partículas e as mesmas tendem a coagulação ou floculação (WICAKSONO et al., 2013).

Consideram-se como partículas estáveis em suspensão todas as partículas cujo módulo da carga do potencial zeta apresenta-se maior que 25 mV (MIRHOSSEINI et al., 2008).

A CNC-FBMB apresentou menor valor de potencial zeta (-21,0 mV) se comparado com a CNC-CMC (-25,9 mV). Esta diferença pode ser explicada pelo fato de que houve maior sulfatação para a CMC visto que a mesma apresenta maior teor de celulose do que a FBMB. Além de atuar na remoção de regiões amorfas, o ácido sulfúrico gera uma carga superficial negativa, resultante da esterificação de grupos hidroxila por íons sulfato.

Para a análise de tamanho de partículas, a celulose nanocristalina extraída a partir da celulose microcristalina (CNC-CMC) apresentou a maioria das partículas com variação entre 35 e 60 nm, sendo que 97,8 % apresentaram 55,66 nm e 2,2 % da amostra mediram 233 nm. Para a celulose nanocristalina obtida a partir da fibra do bagaço de mandioca branqueada (CNC-FBMB) a maioria das partículas apresentaram tamanhos entre 100 e 300 nm, onde 86,9 % das amostras mediram 199 nm, 8,9 % apresentaram 34,62 nm e 4,2 % situaram-se em 4785 nm. A Figura 6.9 demonstra a distribuição de tamanho para as duas amostras.

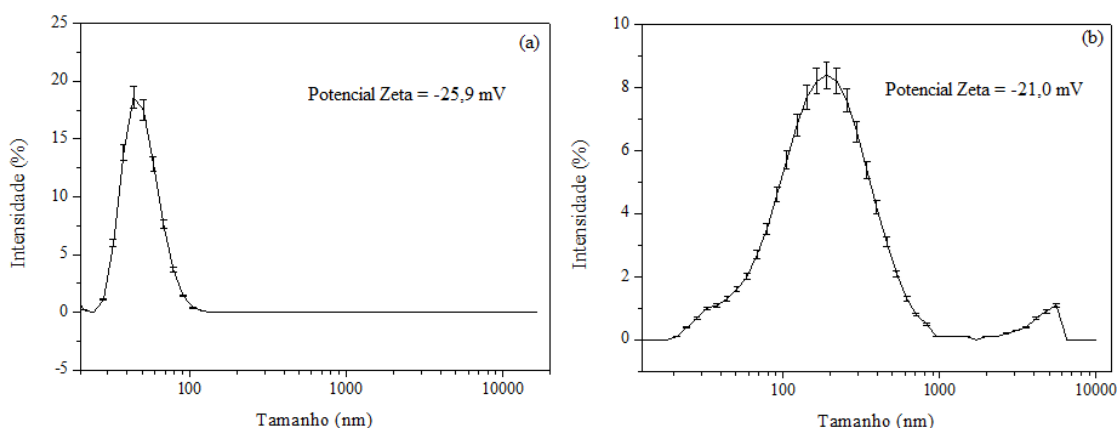


Figura 6.9: Distribuição de tamanho de partícula das amostras: (a) CNC-CMC e (b) CNC-FBMB

Os resultados quanto à distribuição de tamanho de partícula da CNC-FBMB corroboram com muitos resultados apresentados na literatura quando se obtém CNC a partir de fontes alternativas. Em um estudo realizado por Moraes et al. (2013) com obtenção de CNC a partir de linter de algodão, os mesmos apresentaram 88,6 % das amostras com tamanho de partícula de 179,3 nm.

A celulose nanocristalina obtida poderia ser incorporada em uma matriz polimérica formando nanocompósitos com propriedades específicas de nanopartículas, além de melhorias nas propriedades mecânicas da matriz (PASQUINI et al., 2010; CAO et al., 2011).

6.6. Conclusão

O branqueamento realizado na fibra do bagaço de mandioca mostrou-se efetivo na remoção da lignina, formando um produto com características adequadas para obtenção de celulose nanocristalina. A FBMB apresentou características melhores às apresentadas pela celulose microcristalina comercial considerando as condições de hidrólise empregadas, como pode ser observada pelas análises de difração de raios X, onde a cristalinidade de CNC da FBMB aumentou consideravelmente, contrário ao verificado para a CNC-CMC. As suspensões das CNCs obtidas a partir da FBMB e CMC apresentaram estabilidade de dispersão e baixo tamanho de partículas, caracterizando-as como nanopartículas de celulose.

Referências

- 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.
- ABRAHAM, E.; DEEPA, B.; POTHAN, L.; JACOB, M.; THOMAS, S.; CVELBAR, U.; ANANDJIWALA, R. Extraction of nanocellulose fibrils from lignocellulosic fibres: a novel approach. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 4, p. 1468-1475, 2011.
- 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.
- AOAC. Animal Feed. In. **Official Methods of Analysis**, 2000a.
- BENINCA, C.; DEMIATE, I.M.; LACERDA, L.G., CARVALHO FILHO, M.A.S.; IONASHIRO, M.; SCHNITZLER, E. Thermal behavior of corn starch granules modified by acid treatment at 30 and 50 °C. **Eclética Química**, v.33, n.3, p. 13-18, 2008.
- BHATTACHARYA, D.; GERMINARIO, L. T.; WINTER, W. T. Isolation, preparation and characterization of cellulose microfibrils obtained from bagasse. **Carbohydrate Polymers**, v. 73, n. 3, p. 371-377, 2008.
- 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.

BORYSIK, S. A.; GARBARCZYK, J. Applying the WAXS method to estimate the supermolecular structure of cellulose fibres after mercerisation. **Fibres and Textiles in Eastern Europe**, v. 11, n. 5, p. 104-106, 2003.

BORYSIK, S.; DOCZEKALSKA, B. X-ray diffraction study of pine wood treated with NaOH. **Fibres & Textiles in Eastern Europe**, v. 13, n. 5, p. 87-89, 2005.

BRAS, J.; HASSAN, M. L.; BRUZESSE, C.; HASSAN, E. A.; EL-WAKIL, N. A.; DUFRESNE, A. Mechanical, barrier, and biodegradability properties of bagasse cellulose whiskers reinforced natural rubber nanocomposites. **Industrial Crops and Products**, v. 32, n. 3, p. 627-633, 2010.

BRINCHI, L.; COTANA, F.; FORTUNATI, E.; KENNY, J. M. Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: technology and applications. **Carbohydrate Polymers**, 94(1), 154-169, 2013.

CAO, X.; HABIBI, Y.; MAGALHÃES, W. L. E.; ROJAS, O. J.; LUCIA, L. A. Cellulose nanocrystals-based nanocomposites: fruits of a novel biomass research and teaching platform. **Current Science**, v. 100, n. 8, p. 1172-1176, 2011.

CAO, X.; XU, C.; LIU, Y.; CHEN, Y. Preparation and properties of carboxylated styrene-butadiene rubber/cellulose nanocrystals composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, n. 1, p. 69-76, 2013.

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.

DEMIATE, I. M.; DUPUY, N.; HUVENNE, J. P.; CEREDA, M. P.; WOSIACKI, G. Relationship between baking behavior of modified cassava starches and starch chemical structure determined by FTIR spectroscopy. **Carbohydrate Polymers**, v. 42, n. 2, p. 149-158, 2000.

DUFRESNE, A.; BELGACEM, M. N. Cellulose-reinforced composites: from micro-to nanoscale. **Polímeros**, v. 23, p. 277-286, 2013.

FURLAN, L. G.; DUARTE, U. L.; MAULER, R. S. Avaliação das propriedades de compósitos de polipropileno reforçados com casca de aveia. **Química Nova**, v. 35, n. 8, p. 1499-1501, 2012.

HUBBE, M. A.; ROJAS, O. J.; LUCIA, L. A.; SAIN, M. Cellulosic nanocomposites: a review. **BioResources**, v. 3, n. 3, p. 929-980, 2008.

KOS, T.; ANŽLOVAR, A.; KUNAVR, M.; HUSKIĆ, M.; ŽAGAR, E. Fast preparation of nanocrystalline cellulose by microwave-assisted hydrolysis. **Cellulose**, v. 21, n. 4, p. 2579-2585, 2014.

LAN, W.; LIU, C.-F.; YUE, F.-X.; SUN, R.-C.; KENNEDY, J. F. Ultrasound-assisted dissolution of cellulose in ionic liquid. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 2, p. 672-677, 2011.

- LI, R.; FEI, J.; CAI, Y.; LI, Y.; FENG, J.; YAO, J. Cellulose whiskers extracted from mulberry: A novel biomass production. **Carbohydrate Polymers**, v. 76, n. 1, p. 94-99, 2009.
- LI, M.-F.; SUN, S.-N.; XU, F.; SUN, R.-C. Formic acid based organosolv pulping of bamboo (*Phyllostachys acuta*): Comparative characterization of the dissolved lignins with milled wood lignin. **Chemical Engineering Journal**, v. 179, n. 0, p. 80-89, 2012.
- LIMA, M. M. S.; BORSALI, R. Rodlike cellulose microcrystals: structure, properties, and applications. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 25, n. 7, p. 771-787, 2004.
- MACHADO, B. A. S.; NUNES, I. L.; PEREIRA, F. V.; DRUZIAN, J. I. Desenvolvimento e avaliação da eficácia de filmes biodegradáveis de amido de mandioca com nanocelulose como reforço e com extrato de erva-mate como aditivo antioxidante. **Ciência Rural**, v. 42, n. 11, p. 2085-2091, 2012.
- 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.
- 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.
- 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.
- MARTINS, M. A.; TEIXEIRA, E. M.; CORRÊA, A. C.; FERREIRA, M.; MATTOSO, L. H. Extraction and characterization of cellulose whiskers from commercial cotton fibers. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 24, p. 7858-7864, 2011.
- MIRHOSSEINI, H.; TAN, C. P.; HAMID, N. S. A.; YUSOF, S. Effect of Arabic gum, xanthan gum and orange oil contents on ζ -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. 47-56, 2008.
- MOON, R. J.; MARTINI, A.; NAIRN, J.; SIMONSEN, J.; YOUNGBLOOD, J. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 7, p. 3941-3994, 2011.
- 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.
- 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.
- MORELLI, C. L.; MARCONCINI, J. M.; PEREIRA, F. V.; BRETAS, R. E. S.; BRANCIFORTI, M. C. Extraction and Characterization of Cellulose Nanowhiskers from Balsa Wood. **Macromolecular Symposia**, v. 319, n. 1, p. 191-195, 2012.

NASCIMENTO, D. M.; ALMEIDA, J. S.; DIAS, A. F.; FIGUEIRÊDO, M. C. B.; MORAIS, J. P. S.; FEITOSA, J. P. A.; ROSA, M. D. F. A novel green approach for the preparation of cellulose nanowhiskers from white coir. **Carbohydrate Polymers**, v. 110, n. 0, p. 456-463, 2014.

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.

PENG, Y.; GARDNER, D. J.; HAN, Y. Drying cellulose nanofibrils: in search of a suitable method. **Cellulose**, v. 19, n. 1, p. 91-102, 2012.

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.

PEREIRA, A. L. S.; NASCIMENTO, D. M. D.; MORAIS, J. P. S.; VASCONCELOS, N. F.; FEITOSA, J.; BRÍGIDA, A. I. S.; ROSA, M. D. F. Improvement of polyvinyl alcohol properties by adding nanocrystalline cellulose isolated from banana pseudostems. **Carbohydrate Polymers**, v. 112, p. 165-172, 2014.

PEREIRA, P. H.; VOORWALD, H. C.; CIOFFI, M. O.; PEREIRA, M. L. D. S. Preparação e Caracterização de Materiais Híbridos Celulose/NbOPO. **Polímeros**, v. 22, n. 1, p. 88-95, 2012.

PRINS, M. J.; PTASINSKI, K. J.; JANSSEN, F. J. J. G. Torrefaction of wood: Part 1. Weight loss kinetics. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 77, n. 1, p. 28-34, 2006.

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.

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.

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.

ROSA, M. F.; MEDEIROS, E. S.; MALMONGE, J. A.; GREGORSKI, K. S.; WOOD, D. F.; MATTOSO, L. H. C.; GLENN, G.; ORTS, W. J.; IMAM, S. H. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, n. 1, p. 83-92, 2010.

SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 661-671, 2009.

SIRÓ, I.; PLACKETT, D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. **Cellulose**, v. 17, n. 3, p. 459-494, 2010.

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.

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.

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.

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.

TEODORO, K. B.; TEIXEIRA, E. D. M.; CORRÊA, A. C.; DE CAMPOS, A.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. Whiskers de fibra de sisal obtidos sob diferentes condições de hidrólise ácida: efeito do tempo e da temperatura de extração. **Polímeros**, v. 21, n. 4, p. 280-285, 2011.

UTO, T.; HOSOYA, T.; HAYASHI, S.; YUI, T. Partial crystalline transformation of solvated cellulose III crystals, reproduced by theoretical calculations. **Cellulose**, v. 20, n. 2, p. 605-612, 2013.

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.

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.

7. CONCLUSÕES GERAIS

Com os resultados apresentados no Capítulo 2, pôde-se observar que a partir da obtenção da fibra do bagaço de mandioca por hidrólise enzimática, as fibras foram extraídas do bagaço de mandioca de maneira satisfatória, visto que a hidrólise enzimática removeu o amido presente no mesmo. A eficiência da remoção do amido pôde ser comprovada a partir das análises físico-químicas, cristalinas, colorimétricas, térmicas e morfológicas. A fibra do bagaço de mandioca apresentou alto teor de celulose (51,52 %) e lignina (11,59 %), no entanto a hemicelulose foi degradada no tratamento enzimático, não estando presente na fibra. A FBM apresenta grande potencial de aplicação quando altos teores de celulose são requeridos, como no desenvolvimento de nanocelulose a partir de fibras naturais.

Com os resultados apresentados no Capítulo 3 pode-se observar que o processo de modificação realizado na fibra foi efetivo pelo fato de que houve substituição dos grupos hidroxila por acetila, tornando as mesmas com caráter hidrofóbico. O desenvolvimento de compósitos com a fibra do bagaço de mandioca com incorporação de diferentes teores (5, 10 e 20 %) de fibra do bagaço de mandioca modificada ou não modificada influenciou fortemente o comportamento mecânico dos compósitos. Com o aumento da quantidade de fibra adicionada a matriz polimérica verificou-se aumento nos módulos de elasticidade e tensão máxima de flexão, porém houve redução na tensão máxima de tração. A partir deste estudo foi possível observar a viabilidade de aproveitamento de subprodutos, pois além de contribuir para a redução da poluição ambiental, novos materiais com características diferenciadas podem ser obtidos, sendo cada vez mais importante a realização de estudos desta natureza. Entretanto, os resultados obtidos nos testes mecânicos não diferenciaram significativamente entre os compósitos obtidos com as fibras modificadas e com as fibras não modificadas.

Para obtenção de celulose nanocristalina, apresentado no Capítulo 4, o branqueamento realizado na fibra do bagaço de mandioca mostrou-se efetivo na remoção da lignina, formando um produto com características adequadas para obtenção de celulose nanocristalina. A FBMB apresentou características melhores às apresentadas pela celulose microcristalina comercial considerando as condições de hidrólise empregadas, como pode ser observada pelas análises de difração de raios X, onde a cristalinidade de CNC da FBMB aumentou consideravelmente, contrário ao verificado para a CNC-CMC. As suspensões das CNCs

obtidas a partir da FBMB e CMC apresentaram estabilidade de dispersão e baixo tamanho de partículas, caracterizando-as como nanopartículas de celulose.

REFERÊNCIAS GERAIS

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.

ABERA, S.; RAKSHIT, S. K. Processing Technology Comparison of Physicochemical and Functional Properties of Cassava Starch Extracted from Fresh Root and Dry Chips. **Starch-Stärke**, v. 55, n. 7, p. 287-296, 2003.

ABRAHAM, E.; DEEPA, B.; POTHAN, L.; JACOB, M.; THOMAS, S.; CVELBAR, U.; ANANDJIWALA, R. Extraction of nanocellulose fibrils from lignocellulosic fibres: a novel approach. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 4, p. 1468-1475, 2011.

AGARWAL, B.; BROUTMAN, L. Analysis and performance of fiber composites. Wiley: New York, 1990. AACC. The definition of dietary fiber. **Cereal Foods World**, v.46, n.3, p. 112-126, 2001.

AGARWAL, B.; BROUTMAN, L. **Analysis and performance of fiber composites**. Wiley: New York, 1990.

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.

ALTUN, Y.; DOĞAN, M.; BAYRAMLI, E. Comparative study of maleated and glycidyl methacrylate functionalized terpolymers as compatibilizers for low-density polyethylene-wood flour composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 127, n. 2, p. 1010-1016, 2013.

AOAC. Animal Feed. In. **Official Methods of Analysis**, 2000a.

_____. Cereal Foods. In. **Official Methods of Analysis**, 1995. cap. 32, p.7-9.

_____. Microchemical Methods. In. **Official Methods of Analysis**, 2000b.

ARAÚJO, A. A. D. S.; MERCURI, L. P.; SEIXAS, S. R. S.; STORPIRTIS, S.; MATOS, J. D. R. Determination of humidity and ash content of guarana commercial samples using conventional method and thermal analysis. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 42, p. 269-277, 2006.

ASTM. **ASTM D 638: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics**. Philadelphia, 2001a.

ASTM. **ASTM D 790: Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials**. Philadelphia, 2001b.

AULIN, C.; NETRVAL, J.; WÅGBERG, L.; LINDSTRÖM, T. Aerogels from nanofibrillated cellulose with tunable oleophobicity. **Soft Matter**, v. 6, n. 14, p. 3298-3305, 2010.

BASCH, C. Y.; JAGUS, R. J.; FLORES, S. K. Physical and antimicrobial properties of tapioca starch-HPMC edible films incorporated with nisin and/or potassium sorbate. **Food and Bioprocess Technology**, v. 6, n. 9, p. 2419-2428, 2013.

BEMILLER, J. N.; WHISTLER, R. L. **Starch: Chemistry and Technology**. 3 ed. Academic Press, 2009. 900 p.

BENINCA, C.; COLMAN, T. A. D.; LACERDA, L. G.; DA SILVA CARVALHO FILHO, M. A.; DEMIATE, I. M.; BANNACH, G.; SCHNITZLER, E. Thermal, rheological, and structural behaviors of natural and modified cassava starch granules, with sodium hypochlorite solutions. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 111, n. 3, p. 2217-2222, 2013.

BENINCA, C.; DEMIATE, I.M.; LACERDA, L.G., CARVALHO FILHO, M.A.S; IONASHIRO, M.; SCHNITZLER, E. Thermal behavior of corn starch granules modified by acid treatment at 30 and 50 °C. **Eclética Química**, v.33, n.3, p. 13-18, 2008.

BHATNAGAR, A.; SAIN, M. Processing of cellulose nanofiber-reinforced composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 24, n. 12, p. 1259-1268, 2005.

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.

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.

BORYSIK, S. A.; GARBARCZYK, J. Applying the WAXS method to estimate the supermolecular structure of cellulose fibres after mercerisation. **Fibres and Textiles in Eastern Europe**, v. 11, n. 5, p. 104-106, 2003.

BORYSIK, S.; DOCZEKALSKA, B. X-ray diffraction study of pine wood treated with NaOH. **Fibres & Textiles in Eastern Europe**, v. 13, n. 5, p. 87-89, 2005.

BRAS, J.; HASSAN, M. L.; BRUZESSE, C.; HASSAN, E. A.; EL-WAKIL, N. A.; DUFRESNE, A. Mechanical, barrier, and biodegradability properties of bagasse cellulose whiskers reinforced natural rubber nanocomposites. **Industrial Crops and Products**, v. 32, n. 3, p. 627-633, 2010.

BRASIL. Nanocelulose de fibra de coco imaturo. **Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**, Fortaleza, 2010.

BRINCHI, L.; COTANA, F.; FORTUNATI, E.; KENNY, J. M. Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: technology and applications. **Carbohydrate Polymers**, 94(1), 154-169, 2013.

BURANOV, A. U.; MAZZA, G. Lignin in straw of herbaceous crops. **Industrial Crops and Products**, v. 28, n. 3, p. 237-259, 2008.

CAMPOS, A.; TEODORO, K. B.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H.; MARTINS-FRANCHETTI, S. M. Efeito do tratamento das fibras nas propriedades do biocompósito de amido termoplástico/policaprolactona/sisal. **Polímeros**, v. 21, n. 3, p. 217-222, 2011.

CAO, X.; HABIBI, Y.; MAGALHÃES, W. L. E.; ROJAS, O. J.; LUCIA, L. A. Cellulose nanocrystals-based nanocomposites: fruits of a novel biomass research and teaching platform. **Current Science**, v. 100, n. 8, p. 1172-1176, 2011.

CAO, X.; XU, C.; LIU, Y.; CHEN, Y. Preparation and properties of carboxylated styrene-butadiene rubber/cellulose nanocrystals composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, n. 1, p. 69-76, 2013.

CARARO, D. C.; NADAL, L. M. K.; PINHEIRO, L. A. Otimização do processo de acetilação do pó de madeira para aplicação em compósitos de matriz polimérica. **Revista de Engenharia e Tecnologia**, v. 3, n. 2, p. 100-106, 2011.

CASTRO, D. O.; FROLLINI, E.; MARINI, J.; RUVOLO-FILHO, A. Preparação e caracterização de biocompósitos baseados em fibra de curauá, biopolietileno de alta densidade (BPEAD) e polibutadieno líquido hidroxilado (PBHL). **Polímeros**, 2013.

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.

CEREDA, M. P. Caracterização dos Resíduos da Industrialização da Mandioca. In: **Industrialização da Mandioca no Brasil**. São Paulo: Paulicéia, 1994. cap. 1, p.11-50.

CEREDA, M. P. Caracterização dos Subprodutos da Industrialização da Mandioca. In: CEREDA, M. P. **Manejo, uso e tratamento de Subprodutos da Industrialização da Mandioca**. São Paulo: Fundação Cargill, v.4, 2001. p.13-37.

CHATTOPADHYAY, H. **A New Method for the Estimation of Cellulose**. Dacca University, 1945. 102 p.

CHERIAN, B. M.; LEÃO, A. L.; DE SOUZA, S. F.; THOMAS, S.; POTHAN, L. A.; KOTTAISAMY, M. Isolation of nanocellulose from pineapple leaf fibres by steam explosion. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, n. 3, p. 720-725, 2010.

COLMAN, T. A. D.; DEMIATE, I. M.; SCHNITZLER, E. The effect of microwave radiation on some thermal, rheological and structural properties of cassava starch. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 115, n. 3, p. 2245-2252, 2014.

COLOM, X.; CARRASCO, F.; PAGÈS, P.; CAÑAVATE, J. Effects of different treatments on the interface of HDPE/lignocellulosic fiber composites. **Composites Science and Technology**, v. 63, n. 2, p. 161-169, 2003.

CORRALES, F.; VILASECA, F.; LLOP, M.; GIRONES, J.; MENDEZ, J.; MUTJE, P. Chemical modification of jute fibers for the production of green-composites. **Journal of Hazardous Materials**, v. 144, n. 3, p. 730-735, 2007.

COUTINHO, F. M.; MELLO, I. L.; SANTA MARIA, L. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 1, p. 1-13, 2003.

D'ALMEIDA, A. L. F. S.; CALADO, V.; BARRETO, D. W.; D'ALMEIDA, J. R. M. Acetylation of loofah fiber (*Luffa cylindrica*). **Polímeros**, v. 15, p. 59-62, 2005.

DEBIAGI, F.; KOBAYASHI, R. K. T.; NAKAZATO, G.; PANAGIO, L. A.; MALI, S. Biodegradable active packaging based on cassava bagasse, polyvinyl alcohol and essential oils. **Industrial Crops and Products**, v. 52, n. 0, p. 664-670, 2014.

DEMIATE, I. M.; KONKEL, F. E.; PEDROSO, R. A. Enzymatic determination of starch in doce de leite using dialysis. **Food Science and Technology (Campinas)**, v. 21, p. 339-342, 2001.

DEMIATE, I. M.; DUPUY, N.; HUVENNE, J. P.; CEREDA, M. P.; WOSIACKI, G. Relationship between baking behavior of modified cassava starches and starch chemical structure determined by FTIR spectroscopy. **Carbohydrate Polymers**, v. 42, n. 2, p. 149-158, 2000.

DIAN, P. H. M.; PRADO, I. N. D.; FUGITA, C. A.; PRADO, R. M. D.; VALERO, M. V.; BERTIPAGLIA, L. M. A. Substituição do milho pelo resíduo de fecularia de mandioca sobre o desempenho, digestibilidade e características de carcaça de novilhos confinados. **Acta Scientiarum. Animal Sciences**, v. 31, n. 4, p. 381-387, 2009.

DUARTE, L. C.; JUCHEM, P. L.; PULZ, G. M.; BRUM, T. M. M.; CHODUR, N.; LICCARDIO, A.; FISCHER, A. C.; ACAUAN, R. B. Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros. **Pesquisas em Geociências**, v. 30, p. 3-15, 2003.

DUFRESNE, A.; BELGACEM, M. N. Cellulose-reinforced composites: from micro-to nanoscale. **Polímeros**, v. 23, p. 277-286, 2013.

DUFRESNE, A.; DUPEYRE, D.; VIGNON, M. R. Cellulose microfibrils from potato tuber cells: processing and characterization of starch-cellulose microfibril composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 76, n. 14, p. 2080-2092, 2000.

EICHHORN, S.; BAILLIE, C.; ZAFEIROPOULOS, N.; MWAIKAMBO, L.; ANSELL, M.; DUFRESNE, A.; ENTWISTLE, K.; HERRERA-FRANCO, P.; ESCAMILLA, G.; GROOM, L. Review: current international research into cellulosic fibres and composites. **Journal of Materials Science**, v. 36, n. 9, p. 2107-2131, 2001.

ELLEUCH, M.; BEDIGIAN, D.; ROISEUX, O.; BESBES, S.; BLECKER, C.; ATTIA, H. Dietary fibre and fibre-rich by-products of food processing: Characterisation, technological functionality and commercial applications: A review. **Food Chemistry**, v. 124, n. 2, p. 411-421, 2011.

EMBRAPA. **Mandioca**, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, 2013. Disponível em: < <http://www.cnpmf.embrapa.br/> >. Acesso em: 21 jun 2013.

FALADE, K. O.; ONYEOZIRI, N. F. Effects of cultivar and drying method on color, pasting and sensory attributes of instant yam (*Dioscorea rotundata*) flours. **Food and Bioprocess Technology**, v. 5, n. 3, p. 879-887, 2012.

FARIAS, F. O.; JASKO, A. C.; COLMAN, T. A. D.; PINHEIRO, L. A.; SCHNITZLER, E.; BARANA, A. C.; DEMIATE, I. M. Characterisation of Cassava Bagasse and Composites Prepared by Blending with Low-Density Polyethylene. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 57, n. 6, p. 821-830, 2014.

FENNEMA, O. R.; DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L. Carboidratos. In. **Química de Alimentos de Fennema**. Porto Alegre: Artmed, 2010.

FIORDA, F. A.; JÚNIOR, M. S. S.; DA SILVA, F. A.; SOUTO, L. R. F.; GROSSMANN, M. V. E. Farinha de bagaço de mandioca: aproveitamento de subproduto e comparação com fécula de mandioca. **Pesquisa Agropecuária Tropical (Agricultural Research in the Tropics)**, v. 43, n. 4, 2013.

FUJII, M.; HOMMA, T.; MASAYUK, T. Synergism of α -Amylase and Glucosamylase on Hydrolysis of Native Starch Granules. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 32, p. 910-915, 1988.

FURLAN, L. G.; DUARTE, U. L.; MAULER, R. S. Avaliação das propriedades de compósitos de polipropileno reforçados com casca de aveia. **Química Nova**, v. 35, n. 8, p. 1499-1501, 2012.

GILBERT, R. D. **Cellulosic polymers, blends and composites**. New York: Hanser, 1994. 244 p.

GÍRIO, F. M.; FONSECA, C.; CARVALHEIRO, F.; DUARTE, L. C.; MARQUES, S.; BOGEL-LUKASIK, R. Hemicelluloses for fuel ethanol: A review. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 13, p. 4775-4800, 2010.

GIRONÈS, J.; LÓPEZ, J. P.; MUTJÉ, P.; CARVALHO, A. J. F.; CURVELO, A. A. S.; VILASECA, F. Natural fiber-reinforced thermoplastic starch composites obtained by melt processing. **Composites Science and Technology**, v. 72, n. 7, p. 858-863, 2012.

GUERRA, N. B.; DAVID, P. R. D. B. S.; MELO, D. D. D.; VASCONCELOS, A. B. B.; GUERRA, M. R. M. Modificações do método gravimétrico não enzimático para determinar fibra alimentar solúvel e insolúvel em frutos. **Revista de Nutrição**, v. 17, n. 1, p. 45, 2004.

HA, M.; JARVIS, M.; MANN, J. A definition for dietary fibre. **European Journal of Clinical Nutrition**, v. 54, n. 12, p. 861-864, 2000.

HABIBI, Y.; FOULON, L.; AGUIÉ-BÉGHIN, V.; MOLINARI, M.; DOUILLARD, R. Langmuir–Blodgett films of cellulose nanocrystals: Preparation and characterization. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 316, n. 2, p. 388-397, 2007.

HUBBE, M. A.; ROJAS, O. J.; LUCIA, L. A.; SAIN, M. Cellulosic nanocomposites: a review. **BioResources**, v. 3, n. 3, p. 929-980, 2008.

IAL. Métodos químicos e físicos para análise de alimentos. In. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz**. 3. São Paulo: IMESP, v.1, 2008. p.42-43.

IBGE. **Estatística de Produção Agrícola**, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2013. Disponível em: <
http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/lspa/lspa_201303comentarios.pdf >. Acesso em: 14 out 2014.

JOHN, M. J.; ANANDJIWALA, R. D. Recent developments in chemical modification and characterization of natural fiber-reinforced composites. **Polymer Composites**, v. 29, n. 2, p. 187-207, 2008.

JOHN, M. J.; THOMAS, S. Biofibres and biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 71, n. 3, p. 343-364, 2008.

KACZMARCZYK, M. M.; MILLER, M. J.; FREUND, G. G. The health benefits of dietary fiber: Beyond the usual suspects of type 2 diabetes mellitus, cardiovascular disease and colon cancer. **Metabolism**, v. 61, n. 8, p. 1058-1066, 2012.

KALAPRASAD, G.; FRANCIS, B.; THOMAS, S.; KUMAR, C. R.; PAVITHRAN, C.; GROENINCKX, G.; THOMAS, S. Effect of fibre length and chemical modifications on the tensile properties of intimately mixed short sisal/glass hybrid fibre reinforced low density polyethylene composites. **Polymer International**, v. 53, n. 11, p. 1624-1638, 2004.

KHALIL, H. P. S. A.; BHAT, A. H.; IREANA YUSRA, A. F. Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: a review. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 2, p. 963-979, 2012.

KHAN, G. A.; SHAMS, A.; KABIR, M. R.; GAFUR, M.; TERANO, M.; ALAM, M. Influence of chemical treatment on the properties of banana stem fiber and banana stem fiber/coir hybrid fiber reinforced maleic anhydride grafted polypropylene/low-density polyethylene composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 128, n. 2, p. 1020-1029, 2013.

KIM, S.-J.; MOON, J.-B.; KIM, G.-H.; HA, C.-S. Mechanical properties of polypropylene/natural fiber composites: Comparison of wood fiber and cotton fiber. **Polymer Testing**, v. 27, n. 7, p. 801-806, 2008.

KOBLITZ, M. G. B. **Bioquímica de Alimentos: Teoria e Aplicações Práticas**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2008. 242 p.

KOS, T.; ANŽLOVAR, A.; KUNAVAR, M.; HUSKIĆ, M.; ŽAGAR, E. Fast preparation of nanocrystalline cellulose by microwave-assisted hydrolysis. **Cellulose**, v. 21, n. 4, p. 2579-2585, 2014.

LACERDA, L. G.; ALMEIDA, R. R.; DEMIATE, I. M.; CARVALHO FILHO, M. A. S.; VASCONCELOS, E. C.; WOICIECHOWSKI, A. L.; BANNACH, G.; SCHNITZLER, E.; SOCCOL, C. R. Thermoanalytical and starch content evaluation of cassava bagasse as agro-industrial residue. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 52, p. 143-150, 2009.

LAMBERTS, L.; ROMBOUTS, I.; BRIJS, K.; GEBRUERS, K.; DELCOUR, J. A. Impact of parboiling conditions on Maillard precursors and indicators in long-grain rice cultivars. **Food Chemistry**, v. 110, n. 4, p. 916-922, 2008.

LAN, W.; LIU, C.-F.; YUE, F.-X.; SUN, R.-C.; KENNEDY, J. F. Ultrasound-assisted dissolution of cellulose in ionic liquid. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 2, p. 672-677, 2011.

LEITE, M. C. A. M.; FURTADO, C. R. G.; COUTO, L. O.; OLIVEIRA, F. L. B. O.; CORREIA, T. R. Avaliação da biodegradação de compósitos de poli(ε-caprolactona)/fibra de coco verde. **Polímeros**, p. 339-344, 2010.

LEITE, M. C.; FURTADO, C. R.; COUTO, L. O.; OLIVEIRA, F. L.; CORREIA, T. R. Avaliação da Biodegradação de Compósitos de Poli (ε-Caprolactona)/Fibra de Coco Verde. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 20, n. 5, p. 339-344, 2010.

LEONEL, M. Caracterização da Fibra e Uso do Farelo de Mandioca como Base para Produtos Dietéticos. In: CEREDA, M. P. **Manejo, uso e tratamento de Subprodutos da Industrialização da Mandioca**. São Paulo: Fundação Cargill, v.4, 2001. cap. 17, p.221-228.

LEONEL, M.; CEREDA, M. P. Avaliação da concentração de pectinase no processo de hidrólise-sacarificação do farelo de mandioca para obtenção de etanol. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 20, n. 2, p. 220, 2000.

LEONEL, M.; CEREDA, M. P.; ROAU, X. Aproveitamento do resíduo da produção de etanol a partir de farelo de mandioca, como fonte de fibras dietéticas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 19, n. 2, p. 241, 1999.

LÉVÊQUE, E.; JANEČEK, Š.; HAYE, B.; BELARBI, A. Thermophilic archaeal amylolytic enzymes. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 26, n. 1, p. 3-14, 2000.

LI, R.; FEI, J.; CAI, Y.; LI, Y.; FENG, J.; YAO, J. Cellulose whiskers extracted from mulberry: A novel biomass production. **Carbohydrate Polymers**, v. 76, n. 1, p. 94-99, 2009.

LI, M.-F.; SUN, S.-N.; XU, F.; SUN, R.-C. Formic acid based organosolv pulping of bamboo (*Phyllostachys acuta*): Comparative characterization of the dissolved lignins with milled wood lignin. **Chemical Engineering Journal**, v. 179, n. 0, p. 80-89, 2012.

LIMA, L.; VELOSO, C.; SILVA, F.; BONOMO, P.; PINHEIRO, A.; DUTRA, G.; PEREIRA JÚNIOR, I.; VELOSO, J. Bagaço de mandioca (*Manihot esculenta*, Crantz) na dieta de vacas

leiteiras: consumo de nutrientes. **Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia**, v. 60, n. 4, p. 1004-1010, 2008.

LIMA, M. M. S.; BORSALI, R. Rodlike cellulose microcrystals: structure, properties, and applications. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 25, n. 7, p. 771-787, 2004.

LOPES, F. F. M.; ARAÚJO, G. T.; LUNA, S.; NASCIMENTO, J. W. B.; SILVA, V. R. Modificação das Propriedades das Fibras de Curauá por Acetilação. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 15, n. 3, p. 316-312, 2011.

LUZ, S. M. D.; GONÇALVES, A. R.; DEL'ARCO JR, A. P. Microestrutura e propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno reforçado com celulose de bagaço e palha de cana. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 11, p. 101-110, 2006.

LUZ, S. M.; DEL TIO, J.; ROCHA, G. J. M.; GONÇALVES, A. R.; DEL'ARCO JR, A. P. Cellulose and cellulignin from sugarcane bagasse reinforced polypropylene composites: Effect of acetylation on mechanical and thermal properties. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 39, n. 9, p. 1362-1369, 2008.

MACEDO JÚNIOR, G.; ZANINE, A.; BORGES, I.; PÉREZ, J. R. O. Qualidade da fibra para a dieta de ruminantes. **Ciência Animal**, v. 17, n. 7, 2007.

MACHADO, B. A. S.; NUNES, I. L.; PEREIRA, F. V.; DRUZIAN, J. I. Desenvolvimento e avaliação da eficácia de filmes biodegradáveis de amido de mandioca com nanocelulose como reforço e com extrato de erva-mate como aditivo antioxidante. **Ciência Rural**, v. 42, n. 11, p. 2085-2091, 2012.

MACHADO, B. A. S.; NUNES, I. L.; PEREIRA, F. V.; DRUZIAN, J. I. Development and evaluation of the effectiveness of biodegradable films of cassava starch with nanocelulose as reinforcement and yerba mate extract as an additive antioxidant. **Ciência Rural**, v. 42, n. 11, p. 2085-2091, 2012.

MAIA, T. F.; MULINARI, D. R. Influência do tolueno na modificação química das fibras de bagaço de cana-de-açúcar. **Cadernos UniFOA**, v. 16, p. 29-35, 2011.

MAIEVES, H. A.; OLIVEIRA, D. C. D.; FRESCURA, J. R.; AMANTE, E. R. Selection of cultivars for minimization of waste and of water consumption in cassava starch production. **Industrial Crops and Products**, v. 33, n. 1, p. 224-228, 2011.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 31, n. 1, p. 137-156, 2010.

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.

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.

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.

MARTIN, A. R.; MARTINS, M. A.; MATTOSO, L. H. C.; SILVA, O. R. R. F. Caracterização química e estrutural de fibra de sisal da variedade *Agave sisalana*. **Polímeros**, v. 19, p. 40-46, 2009.

MARTINS, G. S.; IOZZI, M. A.; MARTINS, M. A.; MATTOSO, L. H. C.; FERREIRA, F. C. Caracterização mecânica e térmica de compósitos de poli (cloreto de vinila) reforçados com fibras de sisal Mechanical and thermal characterization of the polyvinyl chloride-sisal fibers composites. **Polímeros**, v. 14, n. 5, p. 326, 2004.

MARTINS, M. A.; TEIXEIRA, E. M.; CORRÊA, A. C.; FERREIRA, M.; MATTOSO, L. H. Extraction and characterization of cellulose whiskers from commercial cotton fibers. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 24, p. 7858-7864, 2011.

MATTHEWS, F. L.; RAWLINGS, R. D. **Composite Materials: Engineering and Science**. Elsevier, 1999.

MIAO, M.; JIANG, B.; ZHANG, T.; JIN, Z.; MU, W. Impact of mild acid hydrolysis on structure and digestion properties of waxy maize starch. **Food Chemistry**, v. 126, n. 2, p. 506-513, 2011.

MIHINDUKULASURIYA, S.; LIM, L.-T. Nanotechnology development in food packaging: A review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 40, n. 2, p. 149-167, 2014.

MIRABELLA, F. M.; BAFNA, A. Determination of the crystallinity of polyethylene/ α -olefin copolymers by thermal analysis: Relationship of the heat of fusion of 100% polyethylene crystal and the density. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 40, n. 15, p. 1637-1643, 2002.

MIRHOSSEINI, H.; TAN, C. P.; HAMID, N. S. A.; YUSOF, S. Effect of Arabic gum, xanthan gum and orange oil contents on ζ -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. 47-56, 2008.

MONTEIRO, S. N.; CALADO, V.; RODRIGUEZ, R. J. S.; MARGEM, F. M. Thermogravimetric behavior of natural fibers reinforced polymer composites—An overview. **Materials Science and Engineering: A**, v. 557, n. 0, p. 17-28, 2012.

MOON, R. J.; MARTINI, A.; NAIRN, J.; SIMONSEN, J.; YOUNGBLOOD, J. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 7, p. 3941-3994, 2011.

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.

MORAN, J. I.; ALVAREZ, V. A.; CYRAS, V. P.; VAZQUEZ, A. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. **Cellulose**, v. 15, n. 1, p. 149-159, 2008.

MORELLI, C. L.; MARCONCINI, J. M.; PEREIRA, F. V.; BRETAS, R. E. S.; BRANCIFORTI, M. C. Extraction and Characterization of Cellulose Nanowhiskers from Balsa Wood. **Macromolecular Symposia**, v. 319, n. 1, p. 191-195, 2012.

MOTHÉ, C. G.; ARAUJO, C. R. D. Thermal and mechanical characterization of polyurethane composites with Curaua fibers. **Polímeros**, v. 14, p. 274-278, 2004.

MULINARI, D. R.; VOORWALD, H. J.; CIOFFI, M. O. H.; DA SILVA, M. L. C.; LUZ, S. M. Preparation and properties of HDPE/sugarcane bagasse cellulose composites obtained for thermokinetic mixer. **Carbohydrate Polymers**, v. 75, n. 2, p. 317-321, 2009.

MULINARI, D. R.; VOORWALD, H. J.; CIOFFI, M. O. H.; ROCHA, G. J.; DA SILVA, M. L. C. P. Surface modification of sugarcane bagasse cellulose and its effect on mechanical and water absorption properties of sugarcane bagasse cellulose/hdpe composites. **BioResources**, v. 5, n. 2, p. 661-671, 2010.

NAIR, M. P. D.; PADMAJA, G.; SAJEEV, M. S.; SHERIFF, J. T. Bioconversion of Cellulo-StarchWaste from Cassava Starch Industries for Ethanol Production: Pretreatment Techniques and Improved Enzyme Systems. **Industrial Biotechnology**, v. 8, n. 5, p. 300-308, 2012.

NASCIMENTO, D. M.; ALMEIDA, J. S.; DIAS, A. F.; FIGUEIRÊDO, M. C. B.; MORAIS, J. P. S.; FEITOSA, J. P. A.; ROSA, M. D. F. A novel green approach for the preparation of cellulose nanowhiskers from white coir. **Carbohydrate Polymers**, v. 110, n. 0, p. 456-463, 2014.

NIE, S.; ZHANG, M.; YUAN, S.; DAI, G.; HONG, N.; SONG, L.; HU, Y.; LIU, X. Thermal and flame retardant properties of novel intumescent flame retardant low-density polyethylene (LDPE) composites. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 109, n. 2, p. 999-1004, 2012.

OGEDA, T. L.; PETRI, D. F. Hidrólise enzimática de biomassa. **Química Nova**, v. 33, n. 7, p. 1549-1558, 2010.

OLIVEIRA, F. V.; VITAL, B. R.; DE CASTRO SILVA, J.; DE CASSIA OLIVEIRA, A. Efeito da acetilação das partículas de madeira de Eucalyptus grandis e da inclusão de partículas de polietileno e de embalagens cartonadas nas propriedades de chapas de aglomerado. **Revista Árvore**, v. 34, n. 5, p. 937-945, 2010.

O'SULLIVAN, A. C. Cellulose: the structure slowly unravels. **Cellulose**, v. 4, n. 3, p. 173-207, 1997.

OZEN, E.; KIZILTAS, A.; KIZILTAS, E. E.; GARDNER, D. J. Natural fiber blend—nylon 6 composites. **Polymer Composites**, v. 34, n. 4, p. 544-553, 2013.

PADILHA, A. F. **Materiais de engenharia**. 2. Hemus, 1997. 349 p.

PAIVA, J. M. F. D.; FROLLINI, E. Unmodified and Modified Surface Sisal Fibers as Reinforcement of Phenolic and Lignophenolic Matrices Composites: Thermal Analyses of Fibers and Composites. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 291, n. 4, p. 405-417, 2006.

PANDEY, A.; SOCCOL, C. R.; NIGAM, P.; SOCCOL, V. T.; VANDENBERGHE, L. P. S.; MOHAN, R. Biotechnological potential of agro-industrial residues. II: cassava bagasse. **Bioresource Technology**, v. 74, n. 1, p. 81-87, 2000.

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.

PAVIA, D.; LAMPMAN, G.; KRIZ, G.; VYVYAN, J. **Introduction to spectroscopy**. Cengage Learning, 2008.

PENG, Y.; GARDNER, D. J.; HAN, Y. Drying cellulose nanofibrils: in search of a suitable method. **Cellulose**, v. 19, n. 1, p. 91-102, 2012.

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.

PEREIRA, A. L. S.; NASCIMENTO, D. M. D.; MORAIS, J. P. S.; VASCONCELOS, N. F.; FEITOSA, J.; BRÍGIDA, A. I. S.; ROSA, M. D. F. Improvement of polyvinyl alcohol properties by adding nanocrystalline cellulose isolated from banana pseudostems. **Carbohydrate Polymers**, v. 112, p. 165-172, 2014.

PEREIRA, L. T. P.; BELÉIA, A. D. P. Isolamento, fracionamento e caracterização de paredes celulares de raízes de mandioca (*Manihot esculenta*, Crantz). **Ciencia y Tecnologia de Alimentos**, v. 24, p. 59-63, 2004.

PEREIRA, P. H.; VOORWALD, H. C.; CIOFFI, M. O.; PEREIRA, M. L. D. S. Preparação e Caracterização de Materiais Híbridos Celulose/NbOPO. **Polímeros**, v. 22, n. 1, p. 88-95, 2012.

PRINS, M. J.; PTASINSKI, K. J.; JANSSEN, F. J. J. G. Torrefaction of wood: Part 1. Weight loss kinetics. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 77, n. 1, p. 28-34, 2006.

RAMOS, L. P. The chemistry involved in the steam treatment of lignocellulosic materials. **Química Nova**, v. 26, p. 863-871, 2003.

RAMOS, P. R.; PRATES, Ê. R.; FONTANELLI, R. S.; BARCELLOS, J. O. J.; BONELLI, I. B. Uso do bagaço de mandioca em substituição ao milho no concentrado para bovinos em crescimento: 1. Consumo de matéria seca, matéria orgânica e proteína bruta. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 29, n. 1, p. 295-299, 2000.

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.

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**, v. 4, p. 165, 2013.

REDDY, M. M.; VIVEKANANDHAN, S.; MISRA, M.; BHATIA, S. K.; MOHANTY, A. K. Biobased plastics and bionanocomposites: Current status and future opportunities. **Progress in Polymer Science**, v. 38, n. 10–11, p. 1653-1689, 2013.

REGULY, J. C. **Biotecnologia dos Processos Fermentativos**. Pelotas: UFPel, 1996. 327 p.

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.

RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A. G. **Química de Alimentos**. São Paulo: Blucher, 2007.

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.

ROSA, M. F.; MEDEIROS, E. S.; MALMONGE, J. A.; GREGORSKI, K. S.; WOOD, D. F.; MATTOSO, L. H. C.; GLENN, G.; ORTS, W. J.; IMAM, S. H. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, n. 1, p. 83-92, 2010.

SATYANARAYANA, K. G.; ARIZAGA, G. G. C.; WYPYCH, F. Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers—An overview. **Progress in Polymer Science**, v. 34, n. 9, p. 982-1021, 2009.

SATYANARAYANA, K. G.; GUIMARÃES, J. L.; WYPYCH, F. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part I: Source, production, morphology, properties and applications. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 38, n. 7, p. 1694-1709, 2007.

SEHAQUI, H.; ZHOU, Q.; BERGLUND, L. A. High-porosity aerogels of high specific surface area prepared from nanofibrillated cellulose (NFC). **Composites Science and Technology**, v. 71, n. 13, p. 1593-1599, 2011.

SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 661-671, 2009.

SIRÓ, I.; PLACKETT, D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. **Cellulose**, v. 17, n. 3, p. 459-494, 2010.

SOCCOL, C. R.; VANDENBERGHE, L. P. S. Overview of applied solid-state fermentation in Brazil. **Biochemical Engineering Journal**, v. 13, n. 2–3, p. 205-218, 2003.

SPINACE, M. A.; LAMBERT, C. S.; FERMOSELLI, K. K.; DE PAOLI, M.-A. Characterization of lignocellulosic curaua fibres. **Carbohydrate Polymers**, v. 77, n. 1, p. 47-53, 2009.

SUFRAMA. Amido de Mandioca. **Projeto Potencialidades Regionais - Estudo de Viabilidade Econômica**, Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior. Superintendência da Zona Franca de Manaus, 2003. Disponível em: <<http://www.suframa.gov.br>>. Acesso em: 21 jun 2013.

SURMELY, R.; ALVAREZ, H.; CEREDA, M. P.; VILPOUX, O. F. Hidrólise do Amido. In. **Tecnologia, Usos e Potencialidades de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas**. São Paulo: Fundação Cargill, v.3, p. 377-448, 2003.

TAHERZADEH, M. J.; KARIMI, K. Enzymatic-based hydrolysis processes for Ethanol. **BioResources**, v. 2, n. 4, p. 707-738, 2007.

TANOBE, V. O. A.; SYDENSTRICKER, T. H. D.; MUNARO, M.; AMICO, S. C. A comprehensive characterization of chemically treated Brazilian sponge-gourds (*Luffa cylindrica*). **Polymer Testing**, v. 24, n. 4, p. 474-482, 2005.

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.

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.

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.

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.

TEODORO, K. B.; TEIXEIRA, E. D. M.; CORRÊA, A. C.; DE CAMPOS, A.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. Whiskers de fibra de sisal obtidos sob diferentes condições de hidrólise ácida: efeito do tempo e da temperatura de extração. **Polímeros**, v. 21, n. 4, p. 280-285, 2011.

TOMINAGA, K.-I.; MORI, A.; FUKUSHIMA, Y.; SHIMADA, S.; SATO, K. Mixed-acid systems for the catalytic synthesis of methyl levulinate from cellulose. **Green Chemistry**, v. 13, n. 4, p. 810-812, 2011.

UTO, T.; HOSOYA, T.; HAYASHI, S.; YUI, T. Partial crystalline transformation of solvated cellulose III crystals, reproduced by theoretical calculations. **Cellulose**, v. 20, n. 2, p. 605-612, 2013.

VALLEJOS, M. E.; CURVELO, A. A. S.; TEIXEIRA, E. M.; MENDES, F. M.; CARVALHO, A. J. F.; FELISSIA, F. E.; AREA, M. C. Composite materials of thermoplastic starch and fibers from the ethanol–water fractionation of bagasse. **Industrial Crops and Products**, v. 33, n. 3, p. 739-746, 2011.

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.

VATANASUCHART, N.; NAIVIKUL, O.; CHAROENREIN, S.; SRIROTH, K.. Molecular properties of cassava starch modified with different UV irradiations to enhance baking expansion. **Carbohydrate Polymers**, v. 61, n. 1, p. 80-87, 2005.

VENTURA, A. M. F. Os Compósitos e a sua aplicação na Reabilitação de Estruturas metálicas. **Ciência & Tecnologia dos Materiais**, v. 21, n. 3-4, p. 10-19, 2009.

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.

WOICIECHOWSKI, A. L.; NITSCHKE, S.; PANDEY, A.; SOCCOL, C. R. Acid and enzymatic hydrolysis to recover reducing sugars from cassava bagasse: an economic study. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 45, p. 393-400, 2002.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12–13, p. 1781-1788, 2007.

ZAH, R.; HISCHIER, R.; LEÃO, A. L.; BRAUN, I. Curauá fibers in the automobile industry – a sustainability assessment. **Journal of Cleaner Production**, v. 15, n. 11–12, p. 1032-1040, 2007.

ZHANG, J.; ELDER, T. J.; PU, Y.; RAGAUSKAS, A. J. Facile synthesis of spherical cellulose nanoparticles. **Carbohydrate Polymers**, v. 69, n. 3, p. 607-611, 2007.

ZHANG, Y.; GAN, T.; LUO, Y.; ZHAO, X.; HU, H.; HUANG, Z.; HUANG, A.; QIN, X. A green and efficient method for preparing acetylated cassava stillage residue and the production of all-plant fibre composites. **Composites Science and Technology**, v. 102, n. 0, p. 139-144, 2014.

ZIELINSKI, A. A. F.; BRAGA, C. M.; DEMIATE, I. M.; BELTRAME, F. L.; NOGUEIRA, A.; WOSIACKI, G. Development and optimization of a HPLC-RI method for the determination of major sugars in apple juice and evaluation of the effect of the ripening stage. **Food Science and Technology (Campinas)**, v. 34, n. 1, p. 38-43, 2014.

ZIMMERMANN, T.; BORDEANU, N.; STRUB, E. Properties of nanofibrillated cellulose from different raw materials and its reinforcement potential. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, n. 4, p. 1086-1093, 2010.

ZIMMERMANN, T.; PÖHLER, E.; GEIGER, T. Cellulose fibrils for polymer reinforcement. **Advanced Engineering Materials**, v. 6, n. 9, p. 754-761, 2004.

ZINI, E.; BAIARDO, M.; ARMELAO, L.; SCANDOLA, M. Biodegradable Polyesters Reinforced with Surface-Modified Vegetable Fibers. **Macromolecular Bioscience**, v. 4, n. 3, p. 286-295, 2004.