

## BIONANOCOMPÓSITOS PRODUZIDOS A PARTIR DE AMIDO DE MANDIOCA E NANOWHISKERS DE CELULOSE DO MESOCARPO DO DENDÊ

Bruno R. Luchesi<sup>a,c,\*</sup>, Adriana de Campos<sup>a</sup>, Alfredo R. de Sena Neto<sup>a</sup>, Vanessa B. Rodrigues<sup>a,b</sup>, Francys K. V. Moreira<sup>a,c</sup>, Ana Carolina Correa<sup>a</sup>, Luiz H. C. Mattoso<sup>a</sup>, José M. Marconcini<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Laboratório Nacional de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP, Brasil.

<sup>b</sup>Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Química, São Carlos, SP, Brasil.

<sup>c</sup>Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia de Materiais, São Carlos, SP, Brasil.

\*e-mail para contato: [luchesi.bruno@gmail.com](mailto:luchesi.bruno@gmail.com)

**Classificação:** Desenvolvimento de nanocompósitos a partir de fontes renováveis.

### Resumo

Filmes de amido de mandioca reforçados com nanowhiskers de celulose de mesocarpo dendê foram produzidos por *casting*. Nanowhiskers foram obtidos por hidrólise ácida, seguida de microfluidização e incorporação em filmes de amido em várias concentrações (1-10%, m/v). As caracterizações morfológicas e mecânicas mostraram que o efeito de reforço de nanowhiskers de dendê foi significativo em até 6% em peso (limite de percolação), para os quais houve um efetivo reforço mecânico. Acima dessa concentração, houve significativa formação de aglomerados, o que causou uma queda nas propriedades mecânicas dos bionanocompósitos de amido.

**Palavras-chave:** Amido de mandioca; Fibras do mesocarpo do dendê; Nanowhiskers; Celulose; Nanocompósitos.

### BIONANOCOMPOSITES PRODUCED FROM CASSAVA STARCH AND OIL PALM MESOCARP CELLULOSE NANOWHISKERS

#### Abstract

Cassava starch films reinforced with cellulose nanowhiskers from oil palm mesocarp fibers were produced by casting. Nanowhiskers were obtained by sulphuric acid hydrolysis followed by microfluidization and incorporated in starch films at various loadings (1-10 wt%). Morphological and mechanical characterizations showed that the reinforcing effect of oil palm cellulose nanowhiskers was significant at loadings of up to 6wt% (percolation threshold), for which the reinforcement was effective. Above this loading, there was significant formation of agglomerates, which caused a decrease in the mechanical properties of starch bionanocomposites.

**Keywords:** Cassava starch; Oil palm mesocarp fibers; Nanowhiskers; Cellulose; Nanocomposites.

**Publicações relacionadas:** Bionanocomposites Produced from Cassava Starch and Oil Palm Mesocarp Cellulose Nanowhiskers. *Carbohydrate Polymers*, v. 175, p. 330-336, 2017.

## 1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de materiais sustentáveis e biodegradáveis é um dos maiores desafios das indústrias modernas (Benhamou et al, 2014). Entre os muitos materiais conhecidos, o amido é um dos mais promissores para aplicações como plásticos biodegradáveis devido ao seu abundante suprimento e baixo custo, além da possibilidade de processamento em larga escala (Cao, Chang, & Huneault, 2008). No entanto, os plásticos de amido possuem algumas desvantagens, tais como baixa resistência a altas temperaturas e baixa flexibilidade (Kaisangsri, Kerdchoechuen, & Laohakunjit, 2014). Desta forma, a incorporação de nanowhiskers de celulose (CNW) pode aumentar as propriedades mecânicas dos amidos plásticos, visto que são reforços interessantes para esse tipo de matriz (Liu et al, 2017). A

fibra de mesocarpo de dendê (OPMF – *oil palm mesocarp fiber*), por exemplo, é a fibra obtida após a extração de óleo de palma do mesocarpo de frutos. Uma quantidade significativa de OPMF pode ser usada como fonte de CNW após tratamentos químicos e/ou físicos (Ferrer et al, 2012). O presente estudo descreve a incorporação de CNW, obtidas a partir das fibras de mesocarpo de dendê via hidrólise em ácido sulfúrico e microfluidização, em filmes de amido de mandioca produzidos por *casting*. A influência dos nanowhiskers de dendê na morfologia, cristalinidade e propriedades mecânicas dos nanocompósitos de amido foi investigada.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Materiais

As fibras de mesocarpo de dendê não purificadas (OPMF) foram gentilmente fornecidas pela Embrapa Amazônia Oriental (Belém, Pará, Brasil). Peróxido de hidrogênio e NaOH foram utilizados para deslignificação e branqueamento de OPMF. A hidrólise da OPMF branqueado foi realizada em ácido sulfúrico e a diálise dos CNWs foi realizada em membranas de celulose. Amido de mandioca foi fornecido pela Amazon Amidos (Pará, Brasil).

### 2.2 Preparação dos CNW do mesocarpo de dendê e bionanocompósitos amido/CNW

As fibras do mesocarpo de dendê foram moídas em um moinho de facas e secas em estufa de circulação de ar (50 °C, 24 h). A deslignificação de OPMF foi realizada em solução de NaOH 2% (m/v) sob agitação constante (70 °C, 60 min). A mistura foi levada à temperatura ambiente, filtrada e neutralizada com água destilada. OPMF deslignificada foi seca a 50 °C e submetida a dois branqueamentos em solução de NaOH 5% (m/v) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 10% (v/v) sob agitação mecânica (55 °C, 90 min). OPMF branqueada foi arrefecida até temperatura ambiente, lavada com água destilada até a neutralidade e finalmente seca em estufa com circulação de ar (50 °C). Os CNWs foram obtidos adicionando-se 5 g de OPMF branqueada em 100 mL de ácido sulfúrico 6M sob agitação mecânica (45°C, 105 min). A suspensão resultante foi diluída em 500 mL de água fria deionizada para extinguir a reação, lavada por sucessivos ciclos de centrifugação (10 min, 10.000 RPM) e dialisada em membranas de celulose até a suspensão atingir pH 6-7. Finalmente, a suspensão foi microfluidizada através de 16 passagens a 30.000 psi. Obteve-se filme de amido puro por *casting* de misturas aquosas compreendendo 75% (m/v) de amido de mandioca, 23% (m/v) de glicerol e 35% (m/v) de água deionizada. Cada mistura foi solubilizada (90 °C, 60 min) em um lote de água e vertida em uma placa lisa e uniforme. O processo de formação de filme foi realizado em uma estufa com circulação de ar (50 °C, 17 h). Bionanocompósitos de amido e CNWs foram formados pela adição de 1, 2, 3, 6 e 10% (m/v) de nanowhiskers com base na massa de amido.

### 2.4 Caracterizações

#### 2.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura com canhão de emissão de campo (MEV-FEG)

Um microscópio Philips XL30 foi utilizado para realizar MEV-FEG nos bionanocompósitos de amido e nanowhiskers à tensão de aceleração de 5 kV. As amostras foram montadas em *stubs* de alumínio usando fitas de carbono adesivas de dupla face e revestidos com uma fina camada de carbono antes da aquisição das micrografias.

#### 2.4.2 Difractometria de Raios-X (DRX)

Os padrões de difração de raios-X (DRX) foram medidos em um difractômetro Lab X-XRD 6000 (Shimadzu), empregando radiação CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) a 30 kV e 30 mA. O índice de cristalinidade (IC) dos bionanocompósitos foi determinado pelo método de deconvolução de Lorentzian utilizando o software Magic Plot Student 2.5.1.

#### 2.4.3 Ensaio de tração

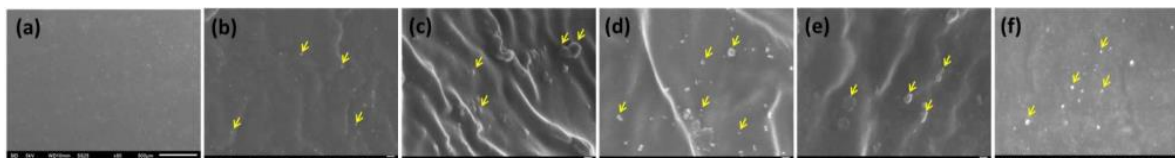
Testes mecânicos foram realizados em uma máquina de teste universal EMIC DL3000 (EMIC, Paraná, Brasil) com taxa de deformação de 5 mm.min<sup>-1</sup> e célula de carga de 50kgf. Os testes foram realizados de acordo com a norma ASTM D882 (2013). Diferenças significativas entre os valores obtidos foram determinados com nível de significância de 5% por análise de variância (ANOVA) e análises

comparativas de Games-Howell para indicar casos com heterogeneidade de variância entre tratamentos. As análises estatísticas foram realizadas com o software R, versão 3.3.3.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 MEV-FEG

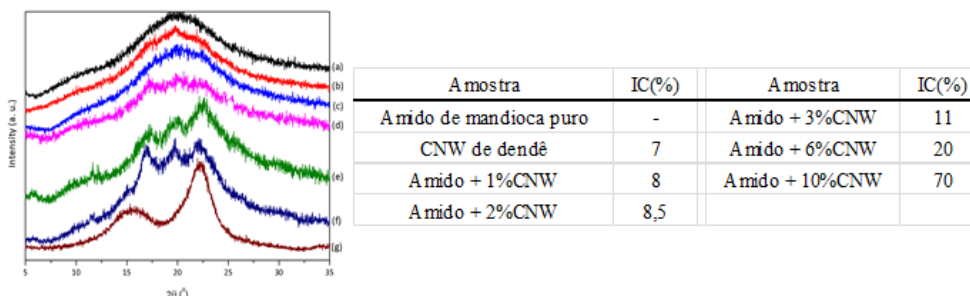
As micrografias dos bionanocompósitos de amido contendo de 1% a 10% (m/v) de CNW são apresentadas na Fig. 1. Os CNWs aparecem como pontos brilhantes em todas as amostras, como indicado pelas setas amarelas. Alguns aglomerados são evidentes (Fig. 1c-1f), indicando uma dispersão incompleta de CNWs na matriz de amido. Este resultado é esperado uma vez que a concentração de 10% (m/v) está acima do limite de percolação ( $v_{RC}$ ).



**Figura 1.** Micrografias de (a) filme de amido puro, (b) amido-CNW1%, (c) amido-CNW2%, (d) amido-CNW3%, (e) amido-CNW6%, (f) amido-CNW10%.

#### 3.2 DRX

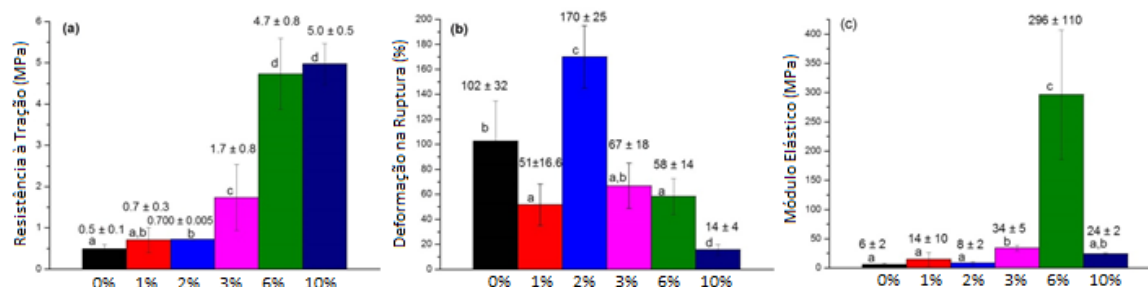
Os padrões de DRX dos bionanocompósitos de amido com CNW são mostrados na Fig. 2. A adição de CNW ao amido resultou em novos picos em  $16,9^\circ$ ,  $19,8^\circ$  e  $22,2^\circ$  de  $2\theta$  (Fig. 2e). O pico em  $2\theta = 16,6^\circ$  aumentou sua intensidade com o aumento da concentração de CNW, o que está relacionado à recristalização da amilopectina na superfície do reforço (Campos et al., 2013; Van Soest et al, 1996; Santana et al., 2017). O pico em  $2\theta = 19^\circ$  corresponde ao tipo  $V_H$  de cristal de amido, que também tende a aumentar em intensidade com o aumento da concentração de CNW. É claro, a partir da Fig. 2, que a inclusão de CNW induziu a retrogradação do amido de mandioca, o que é confirmado pelo aumento do IC dos bionanocompósitos em comparação ao filme de amido puro.



**Figura 2.** Padrões de DRX de (a) amido de mandioca puro e seus respectivos bionanocompósitos carregados com (b) 1 %, (c) 2 %, (d) 3 %, (e) 6 %, (f)10% de CNWs (m/v) e (g) CNW de mesocarpo de dendê; À esquerda: Índices de cristalinidade para filmes e amido de mandioca puro, CNW de mesocarpo de dendê puro e bionanocompósitos.

#### 3.3 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas dos bionanocompósitos de amido são mostradas na Fig. 3. Verificou-se um aumento gradual da resistência à tração e redução no alongamento na ruptura com o aumento da concentração de CNW. A maior resistência à tração dos bionanocompósitos é devido ao aumento da rigidez do material imposta pelos CNW. Houve um aumento de 240% no alongamento na ruptura com adição de 3% (m/v) de CNW devido à boa compatibilidade e adesão interfacial, o que leva a uma efetiva transferência de tensão da matriz de amido para o reforço. Além disso, houve um abrupto aumento na resistência à tração e no módulo elástico do bionanocompósito com 6% (m/v) de CNW. A introdução de 10% (m/v) de CNW causou uma redução no módulo elástico. Isto está associado ao contato excessivo fibra/fibra, resultando em uma transferência ineficiente de tensão da matriz de amido para o reforço de CNW.



**Figura 3.** Propriedades mecânicas dos filmes de amido plastificado com 20% (m/v) de glicerol e seus respectivos bionanocompósitos: (a) resistência à tração; (b) alongamento na ruptura; (c) módulo elástico. Amostras com letras semelhantes (“a”, “b”, “c”, “d”) não apresentam diferenças significativas.

## 4 CONCLUSÃO

Os bionanocompósitos foram preparados a partir de amido de mandioca plastificado com glicerol e nanowhiskers de celulose extraídos de fibras de mesocarpo do dendê. O efeito de reforço dos CNWs foi significativo apenas para concentrações de até 6% (m/v), aumentando o módulo de elasticidade. Abaixo do limite de percolação, o alongamento na ruptura dos bionanocompósitos foi maior do que aquela do filme de amido puro devido à interação reforço/matriz através de ligações de hidrogênio. Acima do limite de percolação, houve a formação de uma rede de nanowhiskers de celulose percolada, levando à aglomeração de nanowhiskers e diminuição das propriedades mecânicas dos bionanocompósitos.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro fornecido pelo CNPq (Processo 383890 / 2014-4, 402287 / 2013-4, 303796 / 2014-6), FINEP, MCTI e Embrapa. Os autores também agradecem Milene Mitsuyuki Foschini pelas análises estatísticas.

## REFERÊNCIAS

- BENHAMOU, K. et al. Control of size and viscoelastic properties of nanofibrillated cellulose from palm tree by varying the TEMPO-mediated oxidation time. *Carbohydrate Polymers*, v. 99, p. 74–83, 2014.
- CAO, X.; CHANG, P. R.; Huneault, M. A. Preparation and properties of plasticized starch modified with poly( $\epsilon$ -caprolactone) based waterborne polyurethane. *Carbohydrate Polymers*, v. 71, n.1, p. 119–125, 2008.
- KAISANGSRI, N.; KERDCHOECHUEN, O.; LAOHAKUNJIT, N. Characterization of cassava starch based foam blended with plant proteins, kraft fiber, and palm oil. *Carbohydrate Polymers*, v. 110, p. 70–77, 2014.
- LIU, D. et al. Novel sandwiched structures in starch/cellulose nanowhiskers (CNWs) composite films. *Composites Communications*, v. 4 (March), p. 5–9, 2017.
- FERRER, A. et al. Valorization of residual Empty Palm Fruit Bunch Fibers (EPFBF) by microfluidization: Production of nanofibrillated cellulose and EPFBF nanopaper. *Bioresource Technology*, v. 125, p. 249–255, 2012.
- CAMPOS, A. et al. Properties of thermoplastic starch and TPS/polycaprolactone blend reinforced with sisal whiskers using extrusion processing. *Polymer Engineering & Science*, v. 53, n. 4, p. 800–808, 2013.
- VAN SOEST, J. J. G. et al. Crystallinity in starch bioplastics. *Industrial Crops and Products*, v. 5, n.1, p. 11–22, 1996.
- SANTANA, J. S. et al. Cassava starch-based nanocomposites reinforced with cellulose nanofibers extracted from sisal. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 134, n. 12, p. 1–9, 2017.