



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Faculdade de Engenharia de Alimentos

ALINE CZAIKOSKI

ESTUDO DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE
NANOFIBRAS DE CELULOSE OBTIDAS POR
DIFERENTES MÉTODOS

CAMPINAS

2017

ALINE CZAIKOSKI

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO
DE NANOFIBRAS DE CELULOSE OBTIDAS POR
DIFERENTES MÉTODOS**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Mestra em Engenharia de Alimentos.

Orientadora: Prof^a Dra Florencia Cecilia Menegalli

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À
VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO
DEFENDIDA PELA ALUNA ALINE
CZAIKOSKI, ORIENTADA PELA PROF^a
DRA FLORENCIA CECILIA MENEGALLI.

CAMPINAS
2017

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CNPq, 131520/2015-6

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-3897-5738>

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Faculdade de Engenharia de Alimentos
Márcia Regina Garbelini Sevillano - CRB 8/3647

C994e Czaikoski, Aline, 1992-
Estudo do comportamento reológico de nanofibras de celulose obtidas por diferentes métodos / Aline Czaikoski. – Campinas, SP : [s.n.], 2017.

Orientador: Florência Cecília Menegalli.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1. Reologia. 2. Nanofibras. 3. Celulose. 4. Mandioca. I. Menegalli, Florência Cecília, 1944-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Study of the rheological behavior of cellulose nanofibers obtained by different methods

Palavras-chave em inglês:

Rheology

Nanofibers

Cellulose

Manioc

Área de concentração: Engenharia de Alimentos

Titulação: Mestra em Engenharia de Alimentos

Banca examinadora:

Florência Cecília Menegalli [Orientador]

Ana Carla Kawazoe Sato

Izabel Cristina Freitas Moraes

Data de defesa: 16-03-2017

Programa de Pós-Graduação: Engenharia de Alimentos

BANCA EXAMINADORA

Profª Drª Florencia Cecilia Menegalli
Orientadora

Profª Drª Ana Carla Kawazoe Sato
Membro Titular
UNICAMP –FEA

Profª Drª Izabel Cristina Freitas Moraes
Membro Titular
USP-FZEA

Profª Drª Carolina Siqueira Franco Picone
Membro Suplente
UNICAMP-FEA

Drª Juliana da Silva Bernardes
Membro Suplente
CNPEM-LNnano

A Ata de defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no processo de vida acadêmica do aluno.

“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota”.

Madre Teresa de Calcutá

Dedico este trabalho como uma forma de homenagem ao meu querido tio Pedro, que no ano que passou foi alegrar o céu.

AGRADECIMENTOS

À DEUS pelo dom da vida, pela minha capacidade de cumprir cada etapa deste trabalho e pelo grande presente dado a mim que é minha família, amigos e todas as pessoas que eu amo.

Agradeço aos meus pais Paulo e Marilene, minhas irmãs Karina e Paula, que de longe me deram seu apoio para realizar este trabalho e por sempre serem meu porto seguro.

A Prof^a Dra. Florência Cecilia Menegalli, pelos ensinamentos que contribuíram para a minha formação profissional, crescimento científico e intelectual.

Ao meu namorado, Paulo, por sempre me apoiar e não medir esforços para me ver feliz.

Aos membros da banca examinadora, Dra. Ana Carla Kawazoe Sato, Dra. Izabel Cristina Freitas Moraes, Dra. Carolina Siqueira Franco Picone e Dra. Juliana da Silva Bernardes, pela atenção com que corrigiram este trabalho e pelas sugestões.

Aos professores e funcionários do Departamento de Engenharia de Alimentos (DEA/FEA/UNICAMP), pelo auxílio prestado e conhecimento transmitido.

As técnicas do Laboratório de Engenharia de Processos, Zildene e Dra. Vanessa Martins, pelo auxílio prestado durante os experimentos e conversas descontraídas.

Ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNnano) e aos técnicos dos laboratórios de Microscopia de Força Atômica, Microscopia Eletrônica de Varredura e Transmissão e Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X, pelo auxílio prestado.

Aos colegas e amigos (as) de sala, Tanara, Heloisa, Gabriela e Mateus, pelo companheirismo, ajudas e divertido convívio.

Aos amigos (as) que Campinas me deu, Paula, Tatiana, Jorge, Camila, Antônio, Flávia, Mariana e Karine, pelas conversas nos momentos difíceis e pelos inúmeros momentos de alegrias.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (Cnpq) pela concessão da bolsa de mestrado.

Resumo

Atualmente, a necessidade de se preservar o meio ambiente está aumentando a utilização de fontes naturais renováveis em diversas áreas. Diversas pesquisas demonstram que a utilização de fibras e nanofibras de celulose como material de reforço em materiais de embalagens têm garantido características de resistência mecânica esperadas no produto. Assim, este trabalho teve como objetivo principal o estudo do comportamento reológico das diferentes nanofibras de celulose produzidas a partir da casca de mandioca. Primeiramente foi realizado um pré tratamento para a retirada de componentes amorfos da casca de mandioca e selecionados os métodos de obtenção de nanofibras de celulose, hidrólise ácida, oxidação catalítica com TEMPO e sonificação. O segundo passo foi caracterizar as nanofibras obtidas quanto ao diâmetro, potencial zeta, grupos funcionais, cristalinidade e características morfológicas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e microscopia de força atômica (MFA). Finalmente, foram realizadas as determinações dos comportamentos reológicos das suspensões de nanofibras, em diferentes concentrações, por ensaios estacionários e dinâmicos (oscilatórios). As nanofibras obtidas apresentaram estrutura de redes, diâmetros entre 5 e 16 nm, potencial zeta negativo entre 48,1 e 49,65 mV. Nos ensaios oscilatórios foi possível observar que todas as suspensões de nanofibras produzidas pelos diferentes métodos apresentaram comportamento gel-like, mesmo na menor concentração (1 % m/m). As nanofibras obtidas por hidrólise ácida apresentaram maior força de gel que as produzidas por oxidação catalítica e o tratamento de sonificação aumentou os módulos de armazenamento e dissipação de energia, mesmo efeito ocorreu com o aumento da concentração. Já nos ensaios estacionários foi encontrado que as nanofibras obtidas por hidrólise ácida apresentaram caráter tixotrópico e perfil de viscosidade com três regiões (*shear-thinning* – platô Newtoniano – *shear-thinning*). A viscosidade aparente aumentou com o aumento da concentração das nanofibras. Considerando o fluxo homogêneo, o modelo reológico de Herschel-Bulkley foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais

obtidos para todas as nanofibras produzidas neste trabalho. A partir desses resultados, foi possível concluir que as nanofibras de celulose obtidas a partir da casca de mandioca, possuem propriedades de resistência mecânicas adequadas, podendo serem utilizadas como material de reforço em nanocompósitos.

Palavras-chave: viscosidade; resistência mecânica; nanopartículas; embalagens biodegradáveis.

Abstract

Nowadays, the need to preserve the environment are increasing the use of renewable natural sources in many areas of production. Several researches have shown that the use of cellulose fibers and nanofibres as reinforcing material in packaging materials has guaranteed expected mechanical strength characteristics in the product. Thus, the main objective of this work was to study the rheological behavior of the different cellulose nanofibers produced from the manioc peel. First, a pretreatment was carried out for the removal of amorphous components from the manioc bark and the methods for obtaining cellulose nanofibers, acid hydrolysis, catalytic oxidation with TEMPO and sonification were selected. The second step was to determine the diameter, zeta potential, functional groups, crystallinity and morphological characteristics of obtained nanofibers by transmission electron microscopy (TEM) and atomic force microscopy (MFA). Finally, the rheological behavior of nanofibres suspensions were determined at different concentrations by stationary and dynamic (oscillatory) tests. It has been observed that the nanofibers presented network structure, diameters between 4.77 and 16.23 nm, negative zeta potential between 48.1 and 49.65 mV. The results of the oscillatory tests showed that all the nanofibers produced by the different methods presented a gel-like behavior, even at the lowest concentration (1 % w/w). The nanofibers obtained by acid hydrolysis presented higher gel strength than those produced by catalytic oxidation, the sonication treatment increased the storage and loss modulus, same effect occurred with increasing concentration. Meanwhile, in the steady state tests, it was find that the nanofibers obtained by acid hydrolysis presented thixotropic character and viscosity profile with three regions (shear thinning - Newtonian plateau - shear thinning). Considering the homogeneous flow, the Herschel-Bulkley rheological model was the most suitable for fit the experimental data obtained for all the nanofibers in this work. From these results, it is concluded that the cellulose nanofibers produced from the

manioc peel had presented adequate mechanical resistance properties, which allow the use as reinforcement material in nanocomposites.

Keywords: viscosity; Mechanical resistance; Nanoparticles; Biodegradable packaging.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estrutura da Mandioca.....	27
Figura 2 - Estrutura de uma fibra vegetal. A imagem de MEV se refere à fibra de Eucalipto.....	30
Figura 3 - Celulose (unidade repetitiva)	31
Figura 4 - Regiões amorfas e cristalinas da estrutura da celulose	31
Figura 5 - Mecanismo oxidação TEMPO/NaBr/ NaClO de celulose.....	37
Figura 6 – Produção de nanofibras utilizando o ultrassom.....	38
Figura 7 - Modelo de estrutura do gel em função do tempo de oxidação.....	42
Figura 8 – Ilustração das redes de (a) Suspensão de NFC, (b) Suspensão de CNC-1, (c) suspensão com alta concentração de CNC-4 e (d) suspensão com baixa concentração de CNC-4.....	44
Figura 9 - Processamento das nanofibras de celulose.....	47
Figura 10 - Aparência da casca de mandioca em cada etapa do processamento da farinha: a) lavagem; b) secagem; c) trituração; d) peneiramento.	60
Figura 11 - Material insolúvel e sobrenadante das etapas do pré tratamento: a) 1º tratamento alcalino; b) tratamento quelante; c) branqueamento; d) 2º tratamento alcalino	61
Figura 12 - Microestrutura da farinha de casca de mandioca	62
Figura 13 - Microestrutura da farinha de casca de mandioca pré tratada	63
Figura 14 - Distribuição de tamanho da farinha e pré-tratado da casca de mandioca	64
Figura 15 - Espectro de absorção na região do infravermelho para a casca e o pré-tratado de casca de mandioca	65
Figura 16 - Padrão da difração de raios-X da farinha e do material pré tratado da casca da mandioca	68
Figura 17 - Módulos de armazenamento e dissipação de energia das amostras de nanofibras de celulose obtidas por oxidação catalítica com diferentes concentrações de oxidante e sonificação	70
Figura 18 - Módulos de armazenamento e dissipação de energia das amostras de nanofibras de celulose obtidas por oxidação catalítica na concentração de 3 mmol/ g de celulose em diferentes tempos de oxidação e sonificação.....	71

Figura 19 - Módulos de armazenamento e dissipação de energia em relação a frequência angular para amostras preliminares de nanofibras obtidas por oxidação catalítica em diferentes geometrias (*PP placas paralelas)	72
Figura 20 - Curvas de fluxo de amostras preliminares de nanofibras de celulose por hidrólise ácida (*CP cone-placa; *PP placas paralelas)	72
Figura 21 - Módulos de armazenamento e dissipação de energia das nanofibras de celulose de hidrólise ácida com sonificação (NHAcS), oxidação catalítica com sonificação (NOTCs) e do material pré tratado (Pré t.) na mesma concentração (1,4 % m/m)	73
Figura 22 - Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) para: a) NHAcS; b) NHAss; c) NOTCs; d) NOTSS	76
Figura 23 - Imagens de Microscopia de força atômica (AFM) para: a) NHAcS; b) NHAss; c) NOTCs; d) NOTSS	77
Figura 24 - Difrátogramas de Raios-X das nanofibras de celulose	78
Figura 25 - Espectro de absorção na região do infravermelho das nanofibras de celulose obtidas	80
Figura 26 - Aparência das suspensões aquosas com: a) material pré tratado; b) nanofibras de celulose via oxidação catalítica; c) nanofibras de celulose via hidrólise ácida	86
Figura 27 - Cinética de oxidação catalítica	87
Figura 28 - Curvas da cinética da oxidação com sistema TEMPO/NaBr/NaClO das fibras de folha de palmeira, celulose e lignina obtidas por Sbbiai et al. (2011)	88
Figura 29 - Curvas de varredura de deformação para determinação do intervalo de viscoelasticidade linear da suspensão aquosa com 1,4 % m/m de nanofibras de celulose obtidas por hidrólise ácida e sonificação	90
Figura 30 - Curvas de varredura de deformação para determinação do intervalo de viscoelasticidade linear da suspensão aquosa com 1,4 % m/m de nanofibras de celulose obtidas por hidrólise ácida sem sonificação	91
Figura 31 - Curvas de varredura de deformação para determinação do intervalo de viscoelasticidade linear da suspensão aquosa com 1,4 % m/m de nanofibras de celulose obtidas por oxidação catalítica e sonificação	91
Figura 32 - Curvas de varredura de deformação para determinação do intervalo de viscoelasticidade linear da suspensão aquosa com 1,4 % m/m de nanofibras de celulose obtidas por oxidação catalítica sem sonificação	92

Figura 33 - Módulos de armazenamento e dissipação de energia em relação a frequência angular das diferentes concentrações de nanofibras de celulose obtidas por oxidação catalítica com sonificação	93
Figura 34 - Módulos de armazenamento e dissipação de energia em relação a frequência angular das diferentes concentrações de nanofibras de celulose obtidas por oxidação catalítica sem sonificação	93
Figura 35 - Módulos de armazenamento e dissipação de energia em relação a frequência angular das diferentes concentrações de nanofibras de celulose obtidas por hidrólise ácida com sonificação.....	94
Figura 36 - Módulos de armazenamento e dissipação de energia em relação a frequência angular das diferentes concentrações de nanofibras de celulose obtidas por hidrólise ácida sem sonificação.....	94
Figura 37 - Tangente do ângulo de fase ($\tan \delta$) em função da frequência das diferentes concentrações de nanofibras de celulose obtidas por oxidação catalítica com sonificação.....	96
Figura 38 - Tangente do ângulo de fase ($\tan \delta$) em função da frequência das diferentes concentrações de nanofibras de celulose obtidas por oxidação catalítica sem sonificação.....	96
Figura 39 - Tangente do ângulo de fase ($\tan \delta$) em função da frequência das diferentes concentrações de nanofibras de celulose obtidas por hidrólise ácida com sonificação	97
Figura 40 - Tangente do ângulo de fase ($\tan \delta$) em função da frequência das diferentes concentrações de nanofibras de celulose obtidas por hidrólise ácida sem sonificação	97
Figura 41 - Módulos de armazenamento e dissipação de energia em relação a frequência angular das suspensões aquosas com 1,4 % m/m de nanofibras de celulose obtidas pelos diferentes métodos.....	99
Figura 42 - Tangente do ângulo de fase ($\tan \delta$) em função da frequência das nanofibras de celulose (1,4 % m/m) obtidas por diferentes métodos	100
Figura 43 - Curvas de escoamento da suspensão aquosa com 1,4 % m/m de nanofibras de celulose obtida por hidrólise ácida e sonificação	102
Figura 44 - Curvas de escoamento da suspensão aquosa com 1,4 % m/m de nanofibras de celulose obtida por hidrólise ácida sem sonificação	102

Figura 45 - Curvas de escoamento da suspensão aquosa com 1,4 % m/m de nanofibras de celulose obtida por oxidação catalítica e sonificação	103
Figura 46 - Curvas de escoamento da suspensão aquosa com 1,4 % m/m de nanofibras de celulose obtida por oxidação catalítica sem sonificação.....	103
Figura 47 - Curvas da viscosidade da suspensão aquosa com 1,4 % m/m de nanofibras de celulose obtidas por hidrólise ácida com sonificação	104
Figura 48 - Curvas da viscosidade da suspensão aquosa com 1,4 % m/m de nanofibras de celulose obtidas por hidrólise ácida sem sonificação	104
Figura 49 - Curvas da viscosidade da suspensão aquosa com 1,4 % m/m de nanofibras de celulose obtidas por oxidação catalítica com sonificação.....	105
Figura 50 - Curvas da viscosidade da suspensão aquosa com 1,4 % m/m de nanofibras de celulose obtidas por oxidação catalítica sem sonificação.....	105
Figura 51 - Viscosidades das suspensões aquosas com diferentes concentrações de nanofibras de celulose obtidas por oxidação catalítica e com sonificação.....	108
Figura 52 - Viscosidades das suspensões aquosas com diferentes concentrações de nanofibras de celulose obtidas por oxidação catalítica e sem sonificação.....	109
Figura 53 - Viscosidades das suspensões aquosas com diferentes concentrações de nanofibras de celulose obtidas por hidrólise ácida e com sonificação	109
Figura 54 - Viscosidades das suspensões aquosas com diferentes concentrações de nanofibras de celulose obtidas por hidrólise ácida e sem sonificação	110
Figura 55 - Viscosidades das suspensões aquosas de nanofibras de celulose na concentração de 1,4 % m/m obtidas por diferentes tratamentos.....	111
Figura 56 - Curva de fluxo de nanofibras obtidas por hidrólise ácida na geometria de placas paralelas e com gap de 0,2 mm.....	130
Figura 57 - Curva de fluxo de nanofibras obtidas por hidrólise ácida na geometria de placas paralelas e com gap de 0,3 mm.....	130
Figura 58 - Curva de fluxo de nanofibras obtidas por hidrólise ácida na geometria de placas paralelas e com gap de 1,5 mm.....	131
Figura 59 - Curva de fluxo de nanofibras obtidas por hidrólise ácida na geometria de placas paralelas e com gap de 1,7 mm.....	131
Figura 60 - Curvas de varredura de deformação para determinação do intervalo de viscoelasticidade linear da suspensão aquosa com 1 % m/m de nanofibras de celulose obtidas por hidrólise ácida e sonificação.....	132

Figura 61 - Curvas de varredura de deformação para determinação do intervalo de viscoelasticidade linear da suspensão aquosa com 1 % m/m de nanofibras de celulose obtidas por hidrólise ácida sem sonificação	132
Figura 62 - Curvas de varredura de deformação para determinação do intervalo de viscoelasticidade linear da suspensão aquosa com 1 % m/m de nanofibras de celulose obtidas por oxidação catalítica e sonificação	133
Figura 63 - Curvas de varredura de deformação para determinação do intervalo de viscoelasticidade linear da suspensão aquosa com 1 % m/m de nanofibras de celulose obtidas por oxidação catalítica sem sonificação	133
Figura 64 - Curvas de varredura de deformação para determinação do intervalo de viscoelasticidade linear da suspensão aquosa com 1,8 % m/m de nanofibras de celulose obtidas por hidrólise ácida e sonificação	134
Figura 65 - Curvas de varredura de deformação para determinação do intervalo de viscoelasticidade linear da suspensão aquosa com 1,8 % m/m de nanofibras de celulose obtidas por hidrólise ácida sem sonificação	134
Figura 66 - Curvas de varredura de deformação para determinação do intervalo de viscoelasticidade linear da suspensão aquosa com 1,8 % m/m de nanofibras de celulose obtidas por oxidação catalítica e sonificação	135
Figura 67 - Curvas de varredura de deformação para determinação do intervalo de viscoelasticidade linear da suspensão aquosa com 1,8 % m/m de nanofibras de celulose obtidas por oxidação catalítica sem sonificação	135
Figura 68 - Curvas de escoamento em relação a taxa de cisalhamento da suspensão aquosa com 1 % m/m de nanofibras de celulose obtida por hidrólise ácida e sonificação	136
Figura 69 - Curvas de escoamento em relação a taxa de cisalhamento da suspensão aquosa com 1 % m/m de nanofibras de celulose obtida por hidrólise ácida sem sonificação	136
Figura 70 - Curvas de escoamento em relação a taxa de cisalhamento da suspensão aquosa com 1 % m/m de nanofibras de celulose obtida por oxidação catalítica e sonificação	137
Figura 71 - Curvas de escoamento em relação a taxa de cisalhamento da suspensão aquosa com 1 % m/m de nanofibras de celulose obtida por oxidação catalítica sem sonificação	137

Figura 72 - Curvas de escoamento em relação a taxa de cisalhamento da suspensão aquosa com 1,8 % m/m de nanofibras de celulose obtida por hidrólise ácida e sonificação	138
Figura 73 - Curvas de escoamento em relação a taxa de cisalhamento da suspensão aquosa com 1,8 % m/m de nanofibras de celulose obtida por hidrólise ácida sem sonificação	138
Figura 74 - Curvas de escoamento em relação a taxa de cisalhamento da suspensão aquosa com 1,8 % m/m de nanofibras de celulose obtida por oxidação cartalítica e sonificação	139
Figura 75 - Curvas de escoamento em relação a taxa de cisalhamento da suspensão aquosa com 1,8 % m/m de nanofibras de celulose obtida por oxidação cartalítica sem sonificação.....	139
Figura 76 - Curvas de viscosidade em relação a taxa de cisalhamento da suspensão aquosa com 1 % m/m de nanofibras de celulose obtida por hidrólise ácida com sonificação	140
Figura 77 - Curvas de viscosidade em relação a taxa de cisalhamento da suspensão aquosa com 1 % m/m de nanofibras de celulose obtida por hidrólise ácida sem sonificação	140
Figura 78 - Curvas de viscosidade em relação a taxa de cisalhamento da suspensão aquosa com 1 % m/m de nanofibras de celulose obtida por oxidação catalítica com sonificação	141
Figura 79 - Curvas de viscosidade em relação a taxa de cisalhamento da suspensão aquosa com 1 % m/m de nanofibras de celulose obtida por oxidação catalítica sem sonificação	141
Figura 80 - Curvas de viscosidade em relação a taxa de cisalhamento da suspensão aquosa com 1,8 % m/m de nanofibras de celulose obtida por hidrólise ácida com sonificação	142
Figura 81 - Curvas de viscosidade em relação a taxa de cisalhamento da suspensão aquosa com 1,8 % m/m de nanofibras de celulose obtida por hidrólise ácida sem sonificação	142
Figura 82 - Curvas de viscosidade em relação a taxa de cisalhamento da suspensão aquosa com 1,8 % m/m de nanofibras de celulose obtida por oxidação catalítica com sonificação	143

Figura 83 - Curvas de viscosidade em relação a taxa de cisalhamento da suspensão aquosa com 1,8 % m/m de nanofibras de celulose obtida por oxidação catalítica sem sonificação 143

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição centesimal do resíduo 'cascas' (mistura casca marrom e entrecasca) em base seca	29
Tabela 2 - Dimensões e características da celulose em nanoescala	33
Tabela 3 - Comportamento reológico de nanomaterias de celulose	45
Tabela 4 - Modelos reológicos utilizados nos ajustes das curvas de escoamento das suspensões de nanofibras de celulose	58
Tabela 5 - Composição química da farinha e pré tratado da casca de mandioca em base seca	66
Tabela 6 - Rendimentos das etapas do processo de pré tratamento	69
Tabela 7 - Diâmetros e potenciais zetas das nanofibras de celulose obtidas pelos diferentes métodos	74
Tabela 8 - Índice de cristalinidade das diferentes nanofibras de celulose.....	78
Tabela 9 - Elementos químicos presentes na superfície das nanofibras de celulose em comparação a celulose teórica.....	82
Tabela 10 - Quantidades relativas dos carbonos com diferentes ligações das nanofibras determinados a partir de carbono C1s de alta resolução	84
Tabela 11 - Rendimentos dos processos de obtenção de nanofibras de celulose	88
Tabela 12 - Parâmetros do modelo Lei da Potência ajustados para as amostras de nanofibras de celulose	112
Tabela 13 - Parâmetros do modelo Herschel-Bulkley ajustados para as amostras de nanofibras de celulose	112

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	24
2	OBJETIVOS	26
2.1	OBJETIVO GERAL	26
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	26
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
3.1	A MANDIOCA E SEUS RESÍDUOS SÓLIDOS	27
3.2	FIBRAS VEGETAIS	29
3.3	NANOFIBRAS DE CELULOSE	32
3.4	PRODUÇÃO DE NANOFIBRAS DE CELULOSE	33
3.4.1	Pré-tratamento	34
3.4.2	Hidrólise ácida	35
3.4.3	Oxidação catalítica	36
3.4.4	Desintegração física – Ultrassom	37
3.5	REOLOGIA DE SUSPENSÕES COM NANOFIBRAS DE CELULOSE	38
4	MATERIAL E MÉTODOS	46
4.1	MATÉRIA-PRIMA	46
4.2	MATERIAL UTILIZADO PARA A PRODUÇÃO DAS NANOFIBRAS	46
4.3	PRODUÇÃO DAS NANOFIBRAS	46
4.3.1	Obtenção da farinha de casca de mandioca	47
4.3.2	Pré tratamento da farinha de casca de mandioca	48
4.3.3	Caracterização da farinha de casca da mandioca ‘in natura’ e do material pré tratado	48
4.4	ISOLAMENTO DAS NANOFIBRAS DE CELULOSE	54
4.4.1	Hidrólise ácida	54
4.4.2	Oxidação catalítica	54
4.4.3	Tratamento físico	55

4.4.4	Rendimentos dos processos de hidrólise ácida e oxidação catalítica	55
4.5	CARACTERIZAÇÃO DAS NANOFIBRAS DE CELULOSE DA CASCA DE MANDIOCA.....	55
4.5.1	Morfologia e diâmetro das nanofibras	56
4.5.2	Determinação do potencial zeta	56
4.5.3	Índice de cristalinidade por difração de raios-X e estimativa da quantidade de celulose tipo I em relação a do tipo II	57
4.5.4	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)	57
4.5.5	Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS)	57
4.6	MEDIDAS REOLÓGICAS	58
4.6.1	Curvas de escoamento (ensaios estacionários).....	58
4.6.2	Espectos mecânicos (ensaios dinâmicos).....	59
4.7	ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	59
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
5.1	OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA FARINHA DE CASCA DE MANDIOCA E DA CASCA PRÉ TRATADA	60
5.1.1	Aparência das cascas de mandioca nas etapas da produção da farinha e do pré tratamento.....	60
5.1.2	Microestrutura da farinha e do pré tratado da casca de mandioca.....	62
5.1.3	Distribuição de tamanho dos grânulos da farinha e do pré tratado da casca de mandioca	63
5.1.4	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)	64
5.1.5	Composição química da farinha e do material pré tratado	65
5.1.6	Índice de cristalinidade por difração de raios-X e estimativa da quantidade de celulose tipo I em relação a do tipo II	67
5.1.7	Rendimento do processo de pré tratamento	68
5.2	RESULTADOS PRELIMINARES.....	69
5.2.1	Determinação do processo de oxidação	69

5.2.2	Determinação da geometria	71
5.2.3	Determinação da mudança na estrutura química.....	72
5.3	CARACTERIZAÇÃO DAS NANOFIBRAS DE CELULOSE	73
5.3.1	Diâmetro e carga superficial das nanofibras de celulose	73
5.3.2	Morfologia das nanofibras de celulose	75
5.3.3	Cristalinidade das nanofibras de celulose e estimativa da quantidade de celulose tipo I em relação a do tipo II.....	77
5.3.4	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) das nanofibras de celulose	80
5.3.5	Espectroscopia Eletrônica de Raios-X (XPS) das nanofibras de celulose	81
5.3.6	Cinética da oxidação catalítica	86
5.3.7	Rendimentos dos processos de obtenção das nanofibras de celulose	88
5.4	COMPORTAMENTO REOLÓGICO DAS SUSPENSÕES AQUOSAS DE NANOFIBRAS DE CELULOSE NO REGIME DE VISCOELASTICIDADE LINEAR.....	89
5.4.1	Determinação do intervalo de viscoelasticidade linear.....	89
5.4.2	Efeito da concentração de nanofibras de celulose no comportamento reológico.	92
5.4.3	Diferenças no comportamento reológico das suspensões aquosas das nanofibras de celulose em relação ao método de obtenção	98
5.5	COMPORTAMENTO REOLÓGICO DAS SUSPENSÕES AQUOSAS DE NANOFIBRAS DE CELULOSE NO REGIME NÃO LINEAR.....	101
5.5.1	Curvas de escoamento das suspensões aquosas das nanofibras de celulose.....	101
5.5.2	Efeito da concentração de nanofibras nas viscosidades das suspensões aquosas	107
5.5.3	Efeitos causados pelos métodos de obtenção nas viscosidades das suspensões aquosas das nanofibras de celulose	110

5.5.4	Equações reológicas para as suspensões aquosas de nanofibras de celulose.....	111
6	CONCLUSÃO	115
7	REFERÊNCIAS	118

1 INTRODUÇÃO

Com aumento da preocupação em se preservar o meio ambiente, é crescente o interesse pela utilização de fontes naturais renováveis que apresentem características e propriedades adequadas, para aplicação em materiais industrializados (KAUSHIK et al., 2010). O Brasil é um país com uma grande área de extensão territorial cultivável, e com grande biodiversidade disponível. Assim, são necessários estudos para a utilização coerente dos recursos naturais existentes e a identificação das espécies de vegetais com propriedades promissoras, aproveitando-as para fins tecnológicos. Devido a isto, há um aumento do interesse de obtenção e aplicação de nanocristais e nanofibras de celulose nos mais diversos materiais (PELLISSARI, 2013).

A celulose é um polímero estrutural que confere propriedades mecânicas às paredes celulares das plantas. Além de sua biodegradabilidade e capacidade de renovação, as fibras celulósicas em nano dimensões possuem características tecnológicas favoráveis para utilização em embalagens, como baixa expansão térmica, elevada relação de aspecto (comprimento em relação ao diâmetro), efeito fortalecedor, boas propriedades mecânicas e ópticas. Devido a estas e outras características, elas podem ser utilizadas em substituição aos polímeros sintéticos nas embalagens, tornando-as biodegradáveis (KHALIL et al., 2014).

Neste enfoque, o grupo de pesquisa de filmes e coberturas comestíveis do laboratório de Engenharia de Processos (DEA/FEA/UNICAMP) tem desenvolvido trabalhos com fibras vegetais em dimensão nanométrica, de diversas fontes celulósicas, visando sua utilização como material de reforço para os filmes (nanocompósitos) visando incrementar as propriedades mecânicas e de barreira destes biomateriais. Apesar de ser uma linha de pesquisa recente, os resultados de estudos anteriores são muito promissores e incentivam a continuação e evolução das pesquisas (TIBOLLA, 2014; PELLISSARI, 2013). O efeito das microfibras ou nanofibras como material de reforço a princípio dependerá de características tais como relação de aspecto (comprimento/ diâmetro

da fibra) e da interação de fibras com os vários componentes da suspensão filmogênica. O estudo da reologia destas suspensões pode vir elucidar a influência das mencionadas características e sua relação com as propriedades finais dos compósitos. O entendimento das características reológicas das suspensões de nanofibras de celulose é também de grande importância, para possíveis utilizações em indústrias de materiais e de alimentos, como em revestimentos, agentes espessantes e processos de extrusão, pois é através das características de escoamento e propriedades reológicas que são elaborados projetos de tubulações, sistemas de bombeamento, sistemas de agitação e misturas, entre outros. Além disso, os ensaios dinâmicos permitem avaliar macroscopicamente a estrutura química e o estado dos polímeros em solução, permitindo diagnosticar suas possibilidades de uso adequadas (QUISPE, 2003).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar o comportamento reológico das diferentes suspensões aquosas com nanofibras de celulose (NFCs).

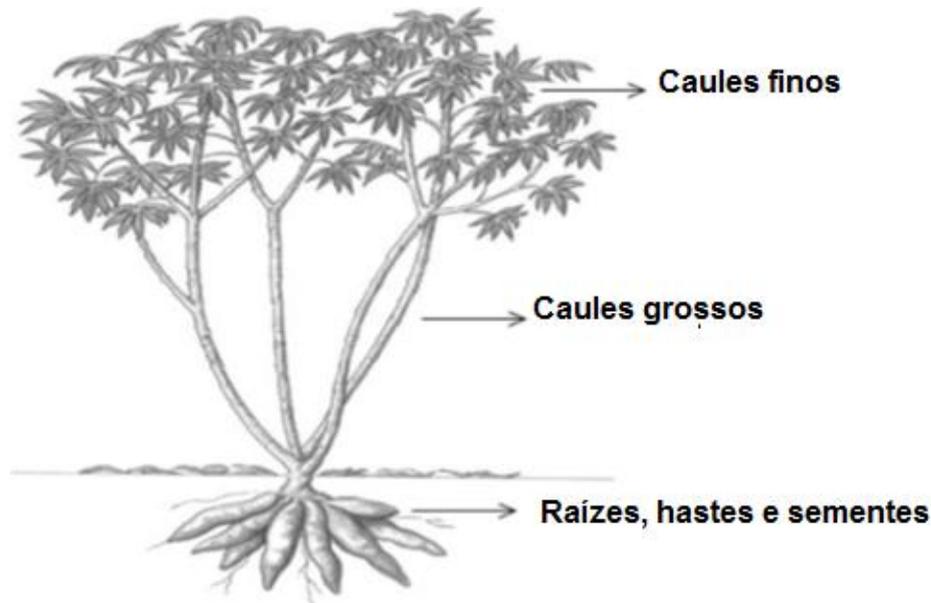
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Isolar nanofibras de celulose, através de diferentes técnicas, hidrólise ácida, oxidação catalítica e tratamento físico;
- b) Caracterizar as NFCs obtidas conforme sua morfologia, diâmetro, comprimento, carga superficial (potencial zeta), grupos funcionais (FTIR e XPS) e índice de cristalinidade por difração de raios-X (DRX), em função das condições de obtenção.
- c) Estudar o efeito de diferentes concentrações de nanofibras de celulose produzidas em suspensões aquosas através dos ensaios reológicos.
- d) Analisar as diferentes técnicas de isolamento das NFCs, fazendo uma comparação entre hidrólise ácida, oxidação catalítica e tratamento físico, através dos resultados de caracterização e comportamento reológico.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 A MANDIOCA E SEUS RESÍDUOS SÓLIDOS

A mandioca (*Manihot esculenta Crantz*) é uma cultura produzida nas regiões tropicais originária do norte da Amazônia, que pertence à ordem Malpighiales, família Euphorbiaceae, gênero *Manihot*. Esta planta também é conhecida como manioc, manihot, yuca, aipim, castelinha, macaxeira e tapioca (PATTIYA, 2011; PIRES DE MATTOS, 2006). A estrutura aérea da mandioca é formada por caules finos e grossos, pecíolos e folhas, e a parte subterrânea consiste em raízes, sementes e haste, como representada na Figura 1 de Veiga et al. (2016).



FONTE: Veiga et al. (2016)
Figura 1 - Estrutura da Mandioca

A África é o continente que mais produz mandioca, responsável por 53,6% da produção mundial, seguida da Ásia com 30,5%, as Américas em torno de 15,8% e por último a Oceania com contribuição de 0,1%. Os países que mais produzem mandioca são Nigéria, Brasil, Tailândia, Indonésia e Congo. Em 2013 a produção de mandioca no Brasil foi de aproximadamente 23.315.253 toneladas (CONAB, 2016).

As variedades desta planta são classificadas de acordo com o teor de compostos cianogênicos potenciais, que são compostos altamente tóxicos. As variedades que contêm menor teor desses compostos são as

classificadas como "mansas" (mandioca de mesa, mansa, aipim ou macaxeira). As que possuem maior teor, são classificadas como "bravas" (mandioca de indústria, amarga ou simplesmente mandioca) (EMBRAPA, 2003).

As raízes da mandioca são utilizadas principalmente para consumo humano, alimentação animal e para extração de amido. Atualmente essas raízes também estão sendo utilizadas como matéria-prima para a fabricação de etanol combustível (VEIGA et al., 2016; PATTIYA, 2011). Segundo dados da CONAB (2016), o volume das exportações brasileiras da fécula de mandioca em janeiro e fevereiro de 2016 foi maior que em 2015, no mesmo período. E em fevereiro de 2016 se exportou mais do que em janeiro de 2016, demonstrando assim, o crescente aumento da demanda das raízes de mandioca, o que leva conseqüentemente a maior geração de seus resíduos.

Os resíduos provenientes da cadeia produtiva da mandioca são as partes aéreas, casca e manipueira (tucupi). Estes resíduos vêm sendo lançados na natureza, prática que os torna altamente poluente (CARVALHO, 1991). Segundo Araújo et al. (2014) no processamento das raízes da mandioca para a produção de farinha de mesa são gerados aproximadamente $77,9 \text{ kg.t}^{-1}$ de resíduos (quilogramas de cascas mais cepas por tonelada de raízes processadas). A fina camada celulósica de coloração marrom das raízes de mandioca corresponde a porção da epiderme. No descascamento esta fração fica aderida nas entrecascas. Considera-se o resíduo "cascas" a mistura dessas duas frações, a casca marrom e as entrecascas. Na Tabela 1, estão apresentadas a composição centesimal das duas frações que formam o resíduo "cascas" (CEREDA, 2002).

Tabela 1 - Composição centesimal do resíduo 'cascas' (mistura casca marrom e entrecasca) em base seca

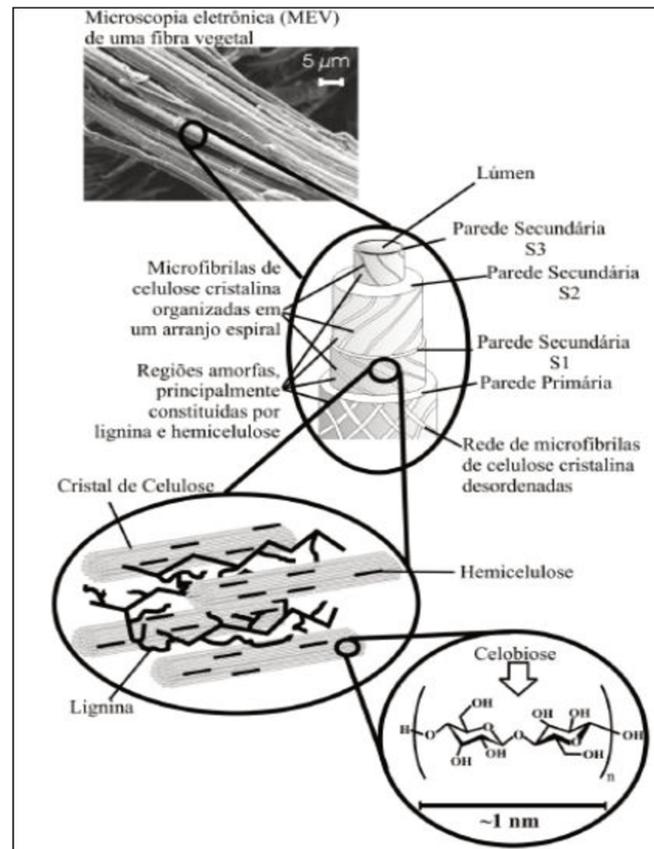
Componente (g.100 g ⁻¹)	Casca marrom	Entrecasca	Resíduos "cascas" (misturas)
Umidade	48,28	65,60	72,32
Sólidos voláteis	-	-	26,23
Cinzas	4,00	3,00	1,45
Carboidratos Solúveis	-	-	7,86
Amido	0,00	58,00	32,00
Lípideos	3,00	2,00	0,63
Nitrogênio	0,64	1,29	2,10
Fibra Alimentar	41,00	6,00	-

Fonte: Cereda (1994)

3.2 FIBRAS VEGETAIS

As fibras vegetais podem ser consideradas como compósitos de fibrilas de celulose interligadas por uma rede de moléculas de hemicelulose e lignina permeada por pectinas (JAYARAMAN, 2003). Além desses componentes, nas fibras podem-se encontrar compostos inorgânicos, pectinas, carboidratos simples, terpenos, alcalóides, saponinas, polifenóis, gomas, resinas, gorduras e ceras, entre outros (MOHAN et al., 2006; ARAUJO et al., 2008). Na Figura 2 é apresentada a estrutura comum de uma fibra vegetal, a qual possui camadas constituídas por microfibrilas formadas por longas cadeias de celulose estendidas (entre 30 e 100 cadeias de celulose) que circundam o lúmen ou cavidade central de seção elíptica localizada no interior da fibra (SAVASTANO, 2000; PIETAK et al., 2007; SILVA et al., 2009, ANDRADE-MAHECHA, 2012). Essas camadas recebem denominações sucessivas da parte externa para interna: primária, secundária, e assim por diante, como

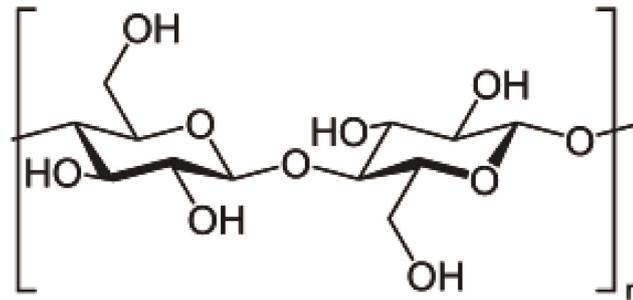
apresentadas na Figura 2. Dependendo da origem, as microfibrilas podem apresentar diâmetros de aproximadamente 2 a 20 nm, e comprimentos de dezenas de microns (DUFRESNE, 2006).



Fonte: Silva et al. (2009)

Figura 2 - Estrutura de uma fibra vegetal. A imagem de MEV se refere à fibra de Eucalipto

O principal componente das microfibrilas é a celulose, a qual é um homopolímero linear, insolúvel, de alta massa molecular, constituído de unidades repetidas de β-D-glicopiranosil, unidos por ligações glicosídicas (1→4), a estrutura que está apresentada na Figura 3. Devido a estas características estruturais ela é responsável por conferir propriedades mecânicas para várias células de plantas (DAMODARAN, PARKIN e FENNEMA, 2010; DUFRESNE, 2006).

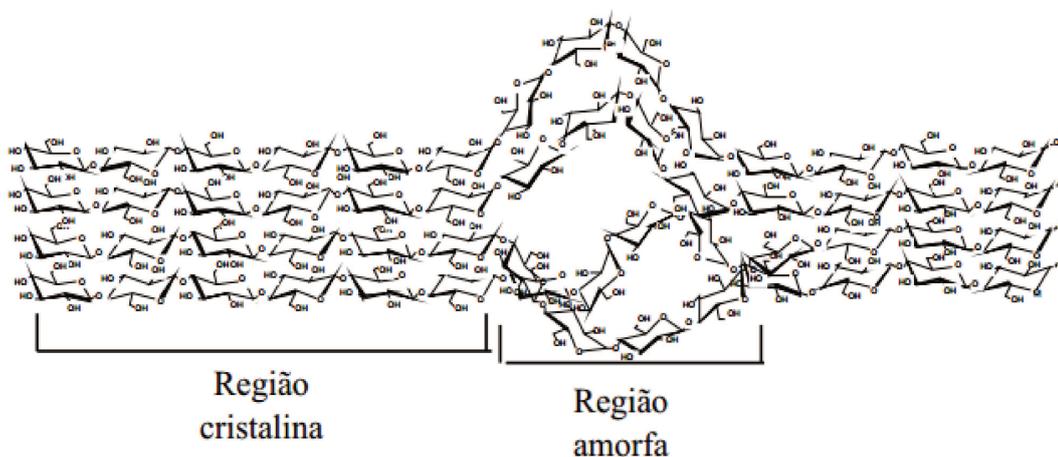


Fonte: Damodaran, Parkin e Fennema (2010)

Figura 3 - Celulose (unidade repetitiva)

A celulose possui regiões cristalinas que são altamente ordenadas e estabilizadas por ligações de hidrogênio intra e intermoleculares e regiões menos ordenadas que são as regiões amorfas, apresentando uma orientação randomizada (FARINHAS, 2011), como mostra a Figura 4. As ligações de hidrogênio intra e intermoleculares entre cadeias de celulose são as responsáveis por essas estruturas serem insolúveis em água (DAMODARAN, PARKIN e FENNEMA, 2010).

A celulose cristalina possui vários polimorfos, celulose I, II, III e IV. A celulose cristalina tipo I é a mais comum, pois é naturalmente produzida por árvores, plantas, tunicados, algas, e bactérias, e é também conhecida como “celulose natural”. Este tipo de celulose apresenta dois alomorfes, nomeadamente celulose I α e celulose I β . A proporção destes alomorfes pode variar com as diferentes espécies de plantas (MOON,2011; EICHHORN,2009).



Fonte: Farinas (2011)

Figura 4 - Regiões amorfas e cristalinas da estrutura da celulose

A hemicelulose é outro biopolímero presente nas fibras vegetais. Estas se encontram intercaladas às microfibras de celulose e atuam como um elemento de ligação entre a celulose e a lignina, tornando-se um componente estrutural da parede celular de plantas. Estes heteropolissacarídeos são formados por vários resíduos de açúcares como xilose, arabinose, glicose, manose, galactose, ácidos urônicos e grupos acetila, que estão ligados entre si, principalmente por ligações glicosídicas β -1,4. A hemicelulose apresenta estrutura amorfa, considerável grau de ramificação entre suas cadeias, baixa massa molecular e são hidrofílicas (FENGEL e WEGENER, 1989).

Outro polímero existente nas fibras vegetais é a lignina, a qual é proveniente da condensação desidrogenativa de três álcoois precursores: *trans*-coniferílico, *trans*-sinapílico e *p*-cumarílico. A lignina é uma substância amorfa, hidrofóbica, e com estrutura tridimensional altamente ramificada. Estas estruturas envolvem as microfibrilas celulósicas, conferindo proteção à degradação química e/ou biológica, e pode formar ligações covalentes com a hemicelulose (CHEN, 1991; LEHNINGER et al., 2002).

3.3 NANOFIBRAS DE CELULOSE

As microfibrilas de celulose quando submetidas a algum tipo de tratamento (químico, físico ou enzimático) tem suas cadeias clivadas transversalmente nas regiões amorfas, resultando nas nanofibras de celulose individualizadas, que são de alta cristalinidade. Nanofibras são definidas como fibras nanométricas de largura menor que 100 nm. Devido à alta rigidez do cristal de celulose elas são amplamente utilizadas como reforço em materiais compósitos. Além disso, elas apresentam alta relação de aspecto (razão entre comprimento e largura) e alta área superficial específica (maior que 100 m²/g) características que também são favoráveis para materiais compósitos (GARDNER et al., 2008; KHALIL et al., 2012).

Vários termos estão sendo utilizados para descrever nanofibras de celulose na literatura, como "nanowhiskers", "nanocristais" ou mesmo

"monocristais". A diferenciação de nanofibras de celulose (NFC) de celulose microfibrilada (MFC) é baseada no processo de fibrilação, o qual produz diâmetros das partículas mais finas. No entanto, na literatura a terminologia NFC e MFC são por vezes usadas alternadamente (MOON, 2011).

Os cristais também são frequentemente referidos como "microfibrilas", "microcristais" ou "microcristalitos", apesar de possuírem dimensões nanométricas. O termo "whiskers" se refere as nanopartículas cristalinas alongadas semelhantes a uma haste, e a designação de "nanofibrilas" é utilizada para descrever nanopartículas longas e flexíveis constituídas por cadeias amorfas e cristalinas alternadas (KHALIL et al., 2012). Na Tabela 2, estão apresentados os termos utilizados para descrever as partículas de celulose em nano dimensões, suas dimensões e características.

Tabela 2 - Dimensões e características da celulose em nanoescala

Tipo de estrutura	Diâmetro (nm)	Comprimento (nm)	Relação de aspecto (L/d)	Cristalinidade (%)
Celulose microfibrilada	10 - 40	>1.000	100 – 150	51 – 69
Celulose microcristalina	>1.000	>1.000	~1	80 – 85
Nanofibras de celulose	4 – 20	5.000 – 20.000	-	-
Nanocristal de celulose	3 - 5	50 - 500	-	54 – 88
'whiskers' de celulose	2 – 20	100 - 600	10 - 100	-
Microfibrilas	2 – 10	>10.000	>1.000	-

Fonte: Siró e Plackett (2010); Moon (2011)

3.4 PRODUÇÃO DE NANOFIBRAS DE CELULOSE

Segundo a literatura, a produção de nanofibras de celulose iniciou-se por volta da década de 80, utilizando tratamentos mecânicos, e desde então vários métodos foram desenvolvidos para aumentar o

rendimento de produção e a qualidade das nanofibras de celulose produzidas (MISSOU & BELGACEM, 2013). Entretanto, sua produção para utilização como material de reforço é um campo de pesquisa relativamente novo, e está ganhando cada vez mais atenção devido sua rigidez, baixo peso e biodegradabilidade (SIRÓ E PLACKETT, 2010).

Os métodos de separação das nanofibras celulose podem ser divididos em tratamentos químicos, mecânicos e de dissolução, podendo serem utilizados separadamente, em sequência ou combinação (HUBBE et al., 2008). A variação do método utilizado irá ocorrer devido às diferenças do material nanofibrilar, da matéria-prima celulósica, do pré-tratamento realizado e também do processo de desintegração próprio (KHALIL et al., 2012).

O rendimento do processo de extração das nanofibras e as características morfológicas e estruturais delas obtidas (emaranhamento e dispersão geométrica), dependem tanto da cristalinidade da fibra da planta extrativa e do procedimento adotado para a extração (FORTUNATI et al, 2012).

O isolamento de nanocelulose consiste basicamente em três etapas: a primeira etapa é o pré-tratamento, que elimina os componentes amorfos das fibras como hemiceluloses e lignina; a segunda parte é hidrólise parcial, que é realizada por ácidos ou enzimas para quebrar a estrutura das fibras em cristais; e por último é necessária uma desintegração mecânica, mais comumente realizado pelo uso de forças de cisalhamento. Em geral, depois destas etapas são produzidas suspensões coloidais de nanofibras em água, que são estabilizadas pelas cargas negativas dos grupos aniônicos introduzidos durante uma etapa de hidrólise parcial (NEWMAN e STAIGER, 2008).

3.4.1 Pré-tratamento

Atualmente, os dois tipos de pré-tratamentos mais utilizados para a produção de nanofibras de celulose são o enzimático e o químico (MISSOU & BELGACEM, 2013). Esta etapa é de grande importância, visto que o isolamento da celulose só será efetivo devido uma melhor remoção

dos componentes amorfos (hemicelulose e lignina) (HUBBE et al., 2008). Além disso, o pré tratamento aumenta a rugosidade da superfície resultante o que causa um melhor intertravamento mecânico (VALADEZ-GONZALEZ, 1999).

Luzi et al. (2014) comparou a eficácia de dois métodos de pré-tratamentos, o químico alcalino e o enzimático com pectinase *Aspergillus*, aplicado sobre as fibras de linho, seguido de uma hidrólise ácida. Para que o nível de rendimento obtido de nanofibras de celulose através dos dois métodos de pré-tratamentos fossem próximos (cerca de 19%), foram necessários tratamentos térmicos em combinação com um tratamento alcalino diluído na amostra antes do pré-tratamento enzimático com pectinex (*Aspergillus aculeatus*).

O pré-tratamento mais utilizado é a imersão do substrato em meio alcalino diluído, muitas vezes, submetido à alta pressão e temperatura (CHERIAN et al., 2008). Neste tratamento as ligações de hidrogênio da estrutura da rede são quebradas, removendo assim certas quantidades dos componentes amorfos, facilitando a posterior etapa de hidrólise. Soluções de hidróxido de sódio são comumente utilizadas nesse tipo de processo (LI et al., 2007).

3.4.2 Hidrólise ácida

As nanofibras de celulose podem ser extraídas de uma fonte vegetal por meio de uma hidrólise ácida controlada, que é a hidrólise das regiões amorfas da celulose, deixando-as com elevada relação de aspecto (comprimento/diâmetro) de cristais de celulose pura (EICHHORN et al, 2010). O ácido sulfúrico é comumente utilizado por produzir suspensões mais estáveis. Esta estabilidade das suspensões deve-se às cargas negativas que são introduzidas na superfície do material neste processo. Outros ácidos que também são utilizados são os ácidos clorídrico e maleico (MOON, 2011). As condições deste tratamento irão variar com a concentração do ácido, tempo, temperatura e a relação ácido/matéria prima. Após esta etapa, é necessária a neutralização da suspensão, a qual pode ser feita por lavagens, diálise ou filtração (SILVA e D'ALMEIDA,

2009). O mais comum dos métodos utilizados para a extração de nanofibras de celulose é o tratamento alcalino, seguido por hidrólise ácida (FORTUNATI et al, 2012).

Tibolla et al. (2014) usou tratamento químico e o enzimático para isolar nanofibras de celulose de farelo de casca de banana. Após caracterizar as suspensões obtidas, foi possível observar que o tratamento químico removeu os componentes amorfos mais eficientemente, e que o tratamento enzimático produziu suspensões de nanofibras de celulose mais estáveis.

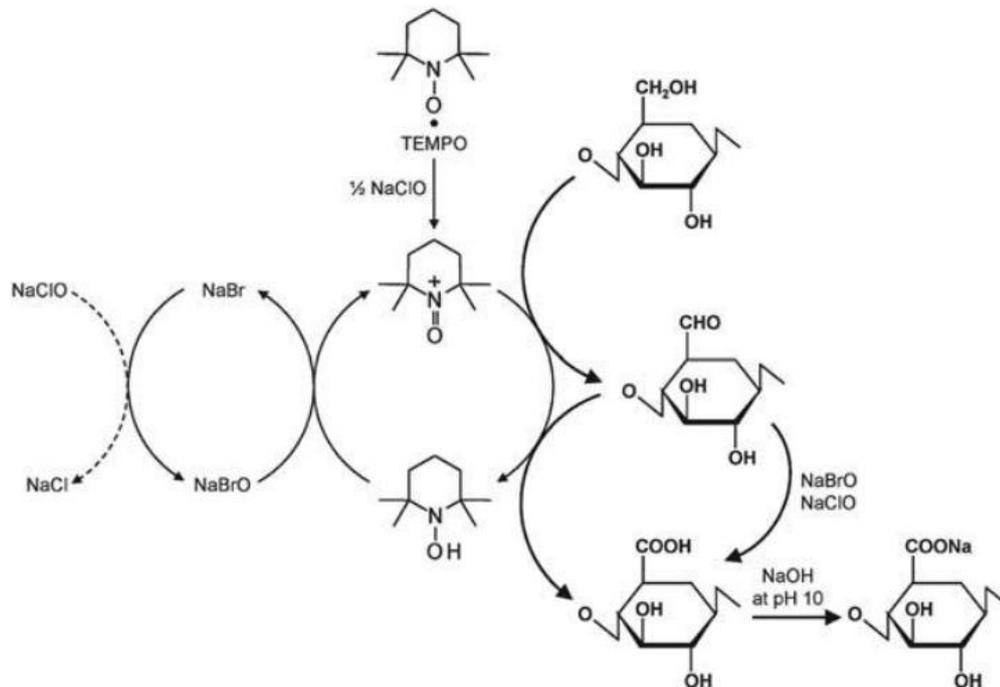
3.4.3 Oxidação catalítica

O tratamento de oxidação mediado pelo catalisador 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxilo (TEMPO) também é um método utilizado para facilitar o isolamento de nanofibras de celulose (KHALIL, 2014). A oxidação catalítica usando TEMPO é um método químico recente e seletivo que converte grupos hidroxilo alcoólicos para aldeídos, cetonas e grupos carboxílicos sob condições suaves, modificando a superfície da fibra. Esses grupos aniônicos inseridos nas superfícies das fibras aumentam, a repulsão entre as fibras e a água, facilitando a separação das microfibrilas (SAITO et al, 2005; SAITO et al., 2006).

Neste contexto, Saito et al. (2006) apresentaram um processo alternativo para a desintegração de várias fontes de celulose nativa em NFC. O processo consiste basicamente na oxidação das fibras por 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxilo (TEMPO), NaBr e NaClO antes do tratamento mecânico. São necessários otimizar os parâmetros de processo para obter um nível mais elevado de fibrilação, devido as diferenças nas fontes de NFC.

O valor do pH tem grande importância no processo de reação TEMPO/NaBr/ NaClO, sendo que o valor ótimo de pH para condições aquosas é de 10-11 (XU et al., 2012). Nessa oxidação o carbono seis (C6) da hidroxila primária de celulose é oxidado e transformado em grupos C6 carboxilatos. O processo de oxidação é monitorado através do consumo de NaOH, o qual é continuamente adicionado para manter o pH da mistura

durante a oxidação (ISOGAI et al., 2011). O mecanismo de oxidação de celulose por TEMPO/NaBr/ NaClO está apresentado na Figura 5.



Fonte: Isogai et al. (2011)

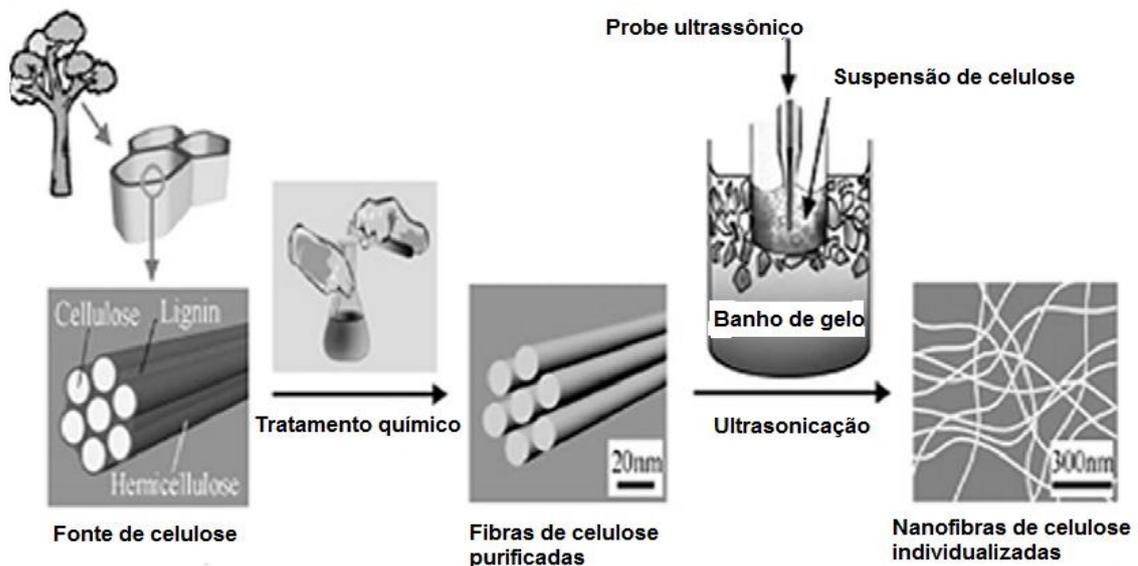
Figura 5 - Mecanismo oxidação TEMPO/NaBr/ NaClO de celulose

3.4.4 Desintegração física – Ultrassom

Este processo consiste na combinação de pré-tratamento químico, para a retirada dos componentes amorfos e o ultrassom de alta intensidade (HIUS). Após pré-tratamento químico, as fibras de celulose purificados devem ser dissolvidas em água destilada. Em seguida, essa suspensão deve ser colocada em um gerador ultrassônico com uma sonda de ponta cilíndrica e mantida em um banho de gelo durante o processo, para evitar o aquecimento da mesma. A frequência e o tempo do processo variam de acordo com efeito de fibrilação desejado (KHALIL, 2012). As etapas deste processo estão demonstradas na Figura 6.

No processo de ultrasonicação são produzidas ondas que provocam o fenômeno de cavitação. Neste fenômeno uma força mecânica oscilante, a energia ultra-sônica, ao ser absorvida pelas moléculas causa a formação, expansão e implosão de bolhas de gás microscópicas, no colapso dessas bolhas há produção local de calor e de alta pressão. Estes efeitos causados facilitam o isolamento de nanomateriais, pois estas

quebram as cadeias nas regiões amorfas (KHALIL et al., 2014; MISHRA et al., 2012).



Fonte: Chen et al. (2011)

Figura 6 – Produção de nanofibras utilizando o ultrassom

Mishra et al. (2012) encontrou um rendimento de nanofibras de celulose em torno de 10% a mais ao utilizar ultrassom, oxidação com TEMPO e tratamento mecânico para isolar nanofibras de celulose, ao invés de utilizar apenas oxidação TEMPO e tratamento mecânico.

3.5 REOLOGIA DE SUSPENSÕES COM NANOFIBRAS DE CELULOSE

Entender as características reológicas das suspensões de nanofibras de celulose é de grande importância, para possíveis utilizações em indústrias de materiais e de alimentos, como em revestimentos, agentes espessantes e processos de extrusão. E pouco tem sido publicado sobre o comportamento reológico de suspensões com nanopartículas de celulose (IOTTI, 2011).

Um dos primeiros a estudar o comportamento reológico de suspensões de celulose microfibrilar (MFC) em água foram Herrick et al. em 1983. Eles descobriram que estes tipos de suspensões apresentavam comportamento pseudoplástico (*shear thinning*), para a concentração de 2% de MFC em água. Lowys et al. (2001) também foram um dos primeiros

a investigar o caráter viscolástico das suspensões, determinando os módulos de armazenamento e perda de energia para uma dispersão de 1% de MFC em água.

Iotti et al. (2011) estudaram o comportamento reológico de suspensões de celulose microfibrilar (MFC) em água, de duas polpas coníferas (*Picea abies* e *Pinus*) diferentes. Os ensaios oscilatórios foram realizados em várias concentrações (1 - 4%) para as temperaturas entre 25 - 60 °C por testes oscilatórios. Nos ensaios reológicos não lineares todas as suspensões de MFC de diferentes concentrações apresentaram características comuns de: elasticidade aparente; comportamento *shear thinning* (até 1000 s⁻¹) e um *loop* de histerese, entre a taxa de cisalhamento de 0 até 50 s⁻¹. Quando comparadas as curvas de fluxos das diferentes amostras, não foi encontrada uma diferença significativa, concluiu-se que as duas fontes de celulose apresentam respostas reológicas semelhantes. Maiores concentrações de MFC apresentaram valores de viscosidade aparente mais altos, devido as maiores concentrações de fibrilas aumentarem a possibilidade de ligações entre as fibrilas, aumentando assim, a viscosidade aparente das dispersões. Com aumento da temperatura as suspensões apresentaram diminuição da viscosidade e em altas taxas de cisalhamento as suspensões apresentaram comportamento dilatante. Nos ensaios oscilatórios houve um aumento dos valores dos módulos de armazenamento (G') e de dissipação de energia (G'') com o aumento da concentração, evidenciando o comportamento viscoelástico das suspensões de MFC em água.

As propriedades reológicas de suspensões aquosas com nanofibras de celulose (NFC) obtidas por hidrólise enzimática e oxidação catalítica utilizando TEMPO, foram investigadas por Nechiporchuk et al. (2014) através de ensaios oscilatórios e curvas de fluxo. Durante os testes de varredura de tensão, foi possível observar que as amostras de nanofibras de celulose (NFC) tratadas pelo método de oxidação por TEMPO, apresentaram uma resposta mais forte de suspensão em baixas taxas de cisalhamento em relação as amostras tratadas enzimaticamente, devido aos maiores valores de tensão de cisalhamento encontrados. Todas as suspensões apresentaram comportamento *gel-like* (G'>G'') e

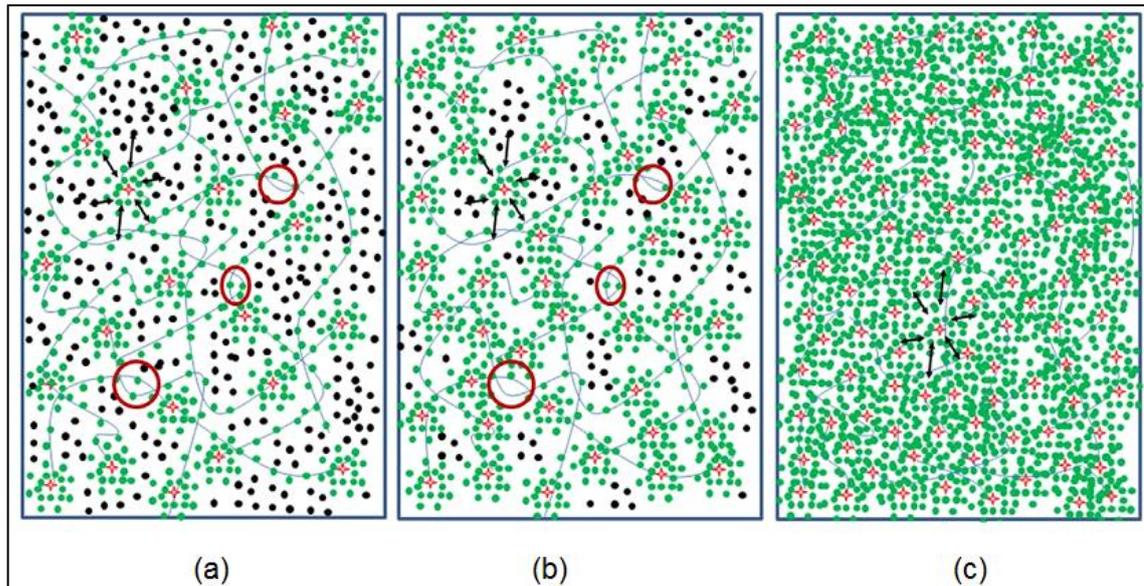
shear-thinning. O aumento da taxa de cisalhamento causou uma diminuição da viscosidade aparente e o aparecimento de um platô Newtoniano entre as taxas de 10-100 s⁻¹. Foi demonstrado também que a concentração e o tipo da enzima utilizada influenciam o comportamento reológico das suspensões. Os módulos dinâmicos (G' e G''), a viscosidade e a tensão de cisalhamento diminuíram com o aumento da concentração enzimática, devido a ocorrer junto com o isolamento das nanofibras a sacarificação da celulose.

Estudos de suspensões de microfibrilas de celulose obtidas por uma combinação de oxidação utilizando TEMPO e tratamento mecânico de celulose nativa foram realizados por Lasseguette et al. (2008). Este sistema apresentou comportamento tixotrópico e *shear-thinning*, sem platô aparente. Em baixas concentrações (até 0,23 %), a viscosidade aumentou linearmente com a concentração. Já em concentrações maiores, a viscosidade aparente seguiu o modelo da lei de potência, diminuindo com o aumento da taxa de cisalhamento. Através dos ensaios oscilatórios, o sistema apresentou um comportamento *gel-like*, mesmo em baixas concentrações (próximas a 0,1%).

Benhamou et al. (2014) também estudaram as propriedades reológicas de suspensões NFC em função do tempo da reação de oxidação, utilizando o catalisador TEMPO e encontraram resultados semelhantes de Lasseguette et al. (2008). Através de ensaios dinâmicos, a suspensão aquosa apresentou mudança de comportamento de líquido para gel, dependendo da concentração. A suspensão com a 1% NFC e baixo grau de oxidação apresentou valores de módulo de armazenamento de energia em torno de 1 MPa que foi maior do que para NFCs não oxidado. Embora as NFCs obtidas pelo processo de oxidação apresentem relativamente menor comprimento em relação as não oxidadas, o comportamento pode ser explicado pela maior quantidade de cargas na superfície NFCs oxidadas em comparação com a NFCs não-oxidadas. Estas cargas desenvolvem forças de repulsão entre NFCs, que são responsáveis por uma boa dispersão e, ao mesmo tempo, contribuem para uma maior imobilização das moléculas de água na vizinhança da NFCs (água ligada), aumentando assim, a estrutura de gel com o tempo

de oxidação aplicado às NFCs (comprimento NFCs). Eles também observaram que o módulo de armazenamento de energia (G') de uma suspensão com concentração específica, diminuiu com o aumento do tempo da reação de oxidação. Mesmo com o aumento da carga de superfície das NFCs (mais imobilização circundante de moléculas de água) este efeito não compensou a redução da rigidez do gel causada pela redução do comprimento da NFCs (redução da densidade de entrelaçamentos), que permitia manter a formação de um gel estável e relativamente forte.

A Figura 7 está representando a mudança proposta para a estrutura do gel em função do tempo da reação de oxidação. Na primeira parte da Figura 7 (a) encontra-se a estrutura química de um gel com baixo tempo de oxidação, ela apresenta alto comprimento das nanofibras de celulose (NFCs), baixo potencial zeta e o gel é formado devido ao emaranhamento das NFCs. Na Figura 7 (b) está sendo representada a estrutura do gel em um tempo de oxidação médio, este apresenta comprimento de NFCs médio, valor de potencial zeta médio e neste tempo começa diminuir a quantidade de emaranhamentos entre as NFCs e aumenta a quantidade de moléculas de água imobilizadas. A Figura 7 (c) demonstra a estrutura química em um alto tempo de reação de oxidação. O comprimento das NFCs é baixo, o valor do potencial zeta é alto e o gel é formado devido a imobilização das moléculas de água.



Onde:

★ :Grupo carboxílico;



: Nanofibra de celulose (NFC);



: Molécula de água livre;



: Molécula de água imobilizada;



: Repulsão entre os grupos carboxílicos adjacentes;

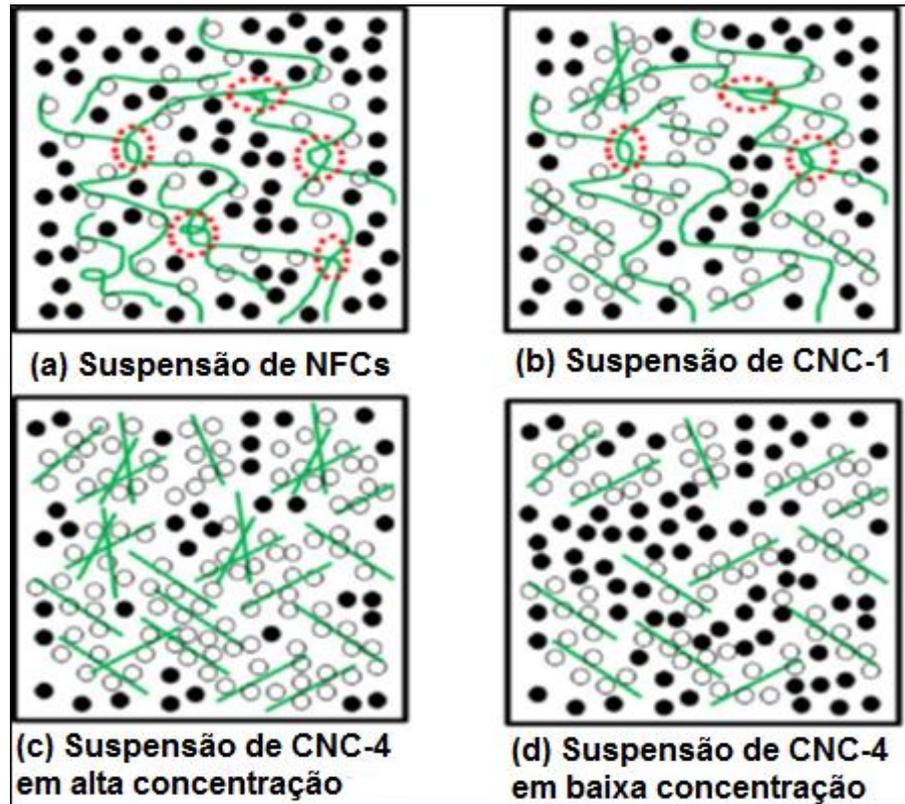
Fonte: BENHAMOU et al. (2014)

Figura 7 - Modelo de estrutura do gel em função do tempo de oxidação

As relações entre estrutura-morfologia-reologia de Nanocristais de celulose (CNCs) foram estudadas por Li et al. (2015). Estes nanocristais de celulose (CNCs) foram obtidos usando hidrólise ácida (ácido sulfúrico) com controle do tempo de hidrólise a partir de nanofibras de celulose (NFCs). A hidrólise ácida aumentou a cristalinidade mas reduziu o comprimento das nanofibras. Durante a hidrólise ácida, grupos sulfatos foram introduzidos na superfície dos CNCs, aumentando a quantidade com o tempo de reação. As suspensões NFC apresentaram propriedades viscoelásticas com comportamento de sólido elástico mesmo em uma concentração muito baixa, devido à formação de uma rede altamente entrelaçada. À medida que a concentração de NFCs aumentou, a viscosidade, o módulo de armazenamento de energia (G') e módulo de

perda de energia (G'') aumentaram gradualmente. Porém, foi possível observar que se a hidrólise ácida não for controlada, ela causa uma perda significativa das propriedades reológicas devido à redução do comprimento das fibras e do entrelaçamento da rede. Com a mudança na quantidade de moléculas de água livre e imobilizadas nas suspensões formadas com CNCs, ela pode passar de um comportamento semelhante a gel em altas concentrações, para materiais como líquidos viscosos em baixas concentrações.

Os comportamentos descritos anteriormente e uma proposta de como são as redes em suspensão aquosas de NFCs e CNCs com diferentes concentrações estão apresentadas na Figura 8. Em uma suspensão típica de nanopartículas de celulose (CNPs), podem existir três possíveis interações, as interações físicas entre as CNPs (entrelaçamentos), interações químicas (por exemplo, ligações de hidrogênio) entre CNPs e ligações de hidrogênio entre CNPs e as moléculas de água imobilizadas. As diferenças nas características físico-químicas (por exemplo, relação de aspecto (L/D), as propriedades da superfície, flexibilidade) entre CNPs resulta em diferenças nas redes das suspensões de CNPs.



Onde:

 : Nanofibra de celulose (NFCs);

 : Nanocristal de celulose (CNC);

 : Molécula de água livre;

 : Molécula de água imobilizada;

 : Entrelaçamentos;

 : Agregação de CNC;

CNC-1: Nanocristal de celulose com hidrólise ácida de uma hora;

CNC-4: Nanocristal de celulose com hidrólise ácida de quatro horas;

Fonte: Li et al. (2015)

Figura 8 – Ilustração das redes de (a) Suspensão de NFC, (b) Suspensão de CNC-1, (c) suspensão com alta concentração de CNC-4 e (d) suspensão com baixa concentração de CNC-4

Na Tabela 3 estão apresentados alguns estudos que avaliaram o comportamento reológico de nanomaterias de celulose.

Tabela 3 - Comportamento reológico de nanomaterias de celulose

Material	Método isolamento	Resultados	Referência
Nanofibras de celulose de folhas e bolas de erva marinha (<i>Posidonia oceânica</i>)	Oxidação com catalisador TEMPO	Módulo de armazenamento aumentou com maior concentração de oxidante. As nanofibras obtidas pelas bolas de ervas marinha apresentaram maior G' que as folhas nas mesmas condições de oxidação.	(BETTAIEB et al., 2015).
Nanocristais de celulose de algodão	Pré tratamento alcalino e hidrólise ácida	Perfil de viscosidade apresentou três diferentes regiões. Comportamento <i>gel-like</i> em altas concentrações. Viscosidade aparente e G' diminuíram com o aumento da força iônica. Módulo de armazenamento diminuiu com aumento de temperatura e a viscosidade quase não se alterou.	(QIAO et al., 2016).
Celulose amorfa de celulose microcristalina	Hidrólise com Ácido fosfórico	Perfil de viscosidade apresentou três regiões (<i>shear-thinning</i> , platô Newtoniano e <i>shear thinning</i>). O aumento da força iônica e a variação do pH não apresentaram grandes diferenças na reologia, apenas o aumento da temperatura diminuiu a viscosidade.	(JIA et al., 2014).
Nanocritais de celulose de caixas de papelão velhas	Hidrólise com ácido fosfórico, enzima celulase e sonificação	As amostras obtidas por hidrólise ácida com sonicação foram as que apresentaram maior G'. A hidrólise enzimática em conjunto com a hidrólise ácida e sonificação diminuiu o G'.	(TANG et al., 2015).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATÉRIA-PRIMA

As nanofibras de celulose foram produzidas a partir de cascas e entrecascas da raiz da mandioca (*Manihot esculenta Crantz*). Estas foram adquiridas com um produtor rural da região de Campinas/SP.

4.2 MATERIAL UTILIZADO PARA A PRODUÇÃO DAS NANOFIBRAS

Na etapa de pré-tratamento os reagentes necessários foram hidróxido de potássio (KOH), EDTA, peróxido de hidrogênio (H₂O₂), hidróxido de sódio (NaOH), ácido dietilenotriaminopentacético (DTPA) e sulfato de magnésio (MgSO₄). Foram utilizados na hidrólise ácida o reagente ácido sulfúrico (H₂SO₄) e na oxidação catalítica foram utilizados 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxil (TEMPO), brometo de sódio (NaBr), hipoclorito de sódio (NaClO). Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico.

4.3 PRODUÇÃO DAS NANOFIBRAS

As nanofibras de celulose (NFC) foram produzidas conforme o diagrama de fluxo apresentado na Figura 9.

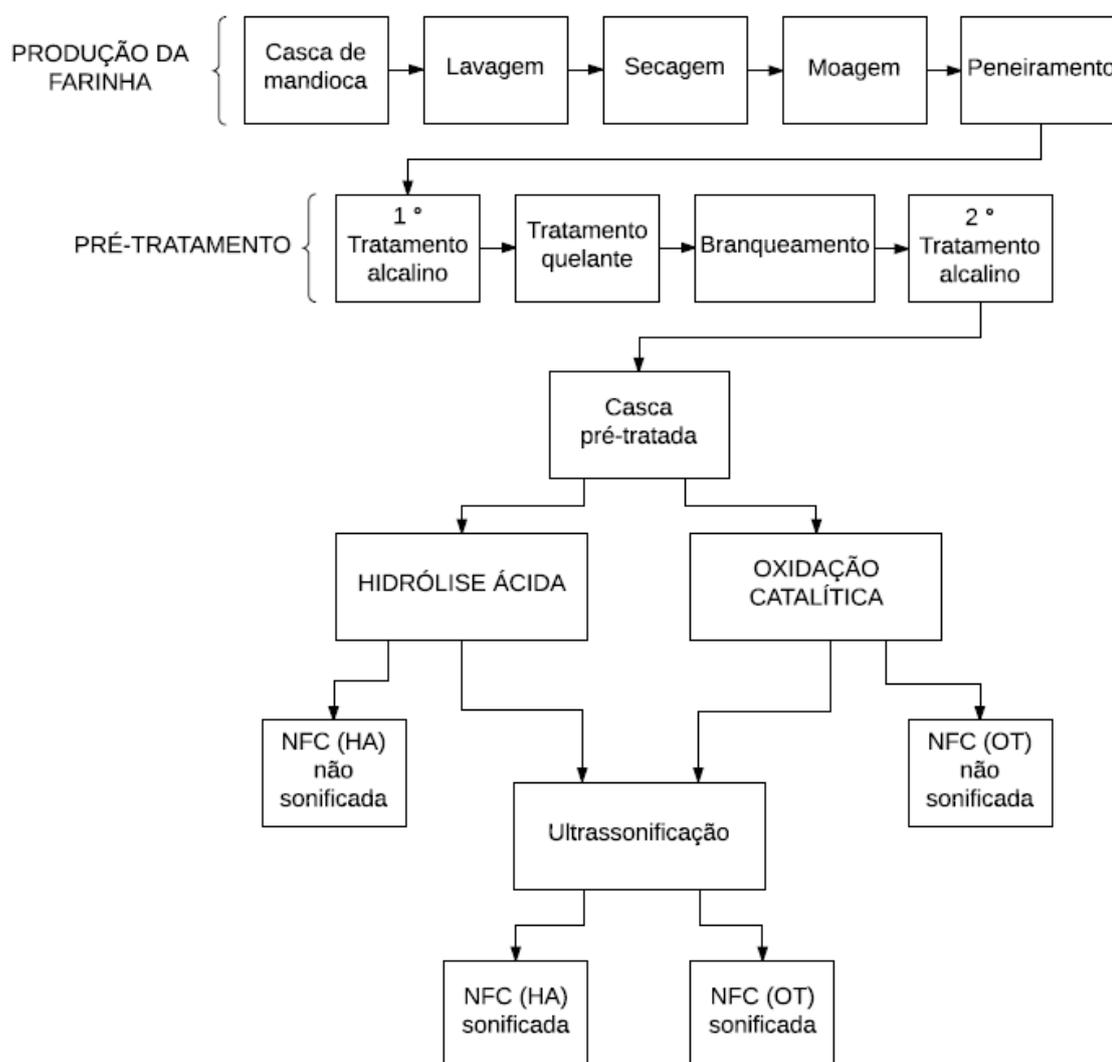


Figura 9 - Processamento das nanofibras de celulose

4.3.1 Obtenção da farinha de casca de mandioca

Foram selecionadas as cascas da mandioca que apresentavam melhores aspectos. Após serem lavadas em água corrente para a remoção dos resíduos do solo, foram higienizadas com hipoclorito de sódio (250 ppm) por 10 min. A seguir, foram dispostas em bandejas de alumínio e submetidas a secagem em estufa de convecção forçada a 50 °C durante 48 h. Após a secagem, as cascas foram moídas em moinho de facas (marca Marconi, mod. MA 340, SP-Brasil). A farinha obtida foi peneirada manualmente numa peneira da série de Tyler (Bertel, Brasil) com abertura de 100 mesh de forma a obter micropartículas de até 149 µm de diâmetro. A farinha de casca de mandioca foi caracterizada quanto a sua composição química (celulose, lignina, hemicelulose, extrativos totais,

cinzas), microestrutura, distribuição de tamanho de partícula, análises de grupos funcionais e cristalinidade.

4.3.2 Pré tratamento da farinha de casca de mandioca

A etapa do pré tratamento foi realizado segundo a metodologia de Andrade-Mahecha (2012) com adaptações. Primeiramente foi realizado um tratamento alcalino, utilizando uma relação 18:1 (solução de KOH 5 % m/v: amostra). A suspensão foi mantida sob agitação, em agitador mecânico, por 14 horas. Em seguida, a suspensão foi separada por centrifugação (10.000 rpm/15 °C/15 min). O material insolúvel obtido foi submetido a sucessivas lavagens com água destilada, onde este era suspenso em água destilada e centrifugado, até que a cor do sobrenadante não mudasse mais. Estas sucessivas lavagens do material insolúvel foram realizadas após cada etapa do processo de pré tratamento.

Após o primeiro tratamento alcalino o material obtido foi diluído em água destilada e o pH ajustado em 5,0 com solução de ácido acético 10 % (m/v) para que fosse realizado o tratamento quelante com EDTA por 1 hora e 70 °C. Posteriormente, foi realizado o branqueamento com peróxido de hidrogênio (4 % m/v), NaOH (2 % m/v), DTPA (0,2 % m/v) e MgSO₄ (3 % m/v). As concentrações utilizadas foram em relação a massa seca do material insolúvel.

4.3.3 Caracterização da farinha de casca da mandioca 'in natura' e do material pré tratado

A composição química da farinha de casca da mandioca 'in natura' e do seu material pré tratado foi determinada de acordo com SLUITER, HAMES et al. (2008). Primeiramente a matéria-prima foi submetida a um processo de extração com diferentes solventes (água e álcool), para remover os materiais não estruturais da biomassa como: pectinas, carboidratos simples, terpenos, alcalóides, saponinas, polifenólicos, gomas, resinas, entre outros, de maneira a prevenir qualquer interferência nos passos analíticos posteriores. Todas as medidas da composição química foram realizadas em triplicata.

As extrações dos materiais não estruturais foram realizadas no soxhlet por um período de 8 h, a partir de 7 g de amostra em base seca e 100 mL de solvente. O processo foi realizado em duas etapas, primeiro a extração em água e, depois em etanol. O solvente contido nos balões foi evaporado em um evaporador rotativo a 70 °C. Após os mesmos foram secos a 70 °C em estufa com circulação forçada de ar por 24 h.

A massa final de amostra extraída (g/g amostra) foi calculada de acordo com a Equação 1.

$$\% Ext = \left[\frac{M_{bf} - M_{bo}}{M_{am}} \right] \times 100 \quad (1)$$

Onde:

M_{am} = Massa inicial de amostra (g) em base seca

M_{bo} = Massa inicial do balão vazio (g)

M_{bf} = massa final do balão com amostra extraída (g) em base seca

4.3.3.1 Teor de celulose

Os teores de celulose presentes na farinha de casca da mandioca 'in natura' e do seu material pré tratado foram determinados segundo a metodologia de Sun et al. (2004). Pesou-se 5 g (amostra seca, livre de extrativos totais), adicionou-se 100 mL de ácido acético aquoso (80 %) e 10 mL de ácido nítrico (70 %). A mistura foi feita em tubo vedado com tampa de rosca, o qual foi submetido a banho de glicerina na temperatura de 110 °C por 20 min. Após, o mesmo foi resfriado em banho de gelo. Na sequência adicionou-se 60 mL de água destilada, neste ponto o reagente decantou e filtrou-se a vácuo o conteúdo do tubo. O resíduo decantado foi lavado várias vezes com água deionizada e etanol (95 %) de maneira a remover o ácido nítrico e os produtos gerados durante a extração. As amostras que restaram foram transferidas para placas de petri, previamente taradas, e submetidas à secagem em estufa a 70 °C por 24 h. Os teores de celulose (g/g amostra) foram calculados de acordo com a Equação 2.

$$\% \text{ Celulose} = \frac{(M_{p+amf}) - (M_p + M_{ami})}{(++++M_{ami})} \times 100 \quad (2)$$

Onde:

M_{p+amf} = Massa da placa (g) + massa final da amostra (g)

M_p = Massa da placa vazia e tarada (g)

M_{ami} = Massa inicial de amostra (g)

4.3.3.2 Teor de lignina e hemicelulose

Os teores de lignina foram determinados tanto na farinha de casca da mandioca 'in natura' como no material pré tratado. Estes teores foram quantificados em relação ao material insolúvel e solúvel em ácido, conforme o método adaptado por Sluiter e Ruiz et al. (2008). Para ambas as análises, foram adicionados aproximadamente 300 mg de amostra (livre de extrativos) em 3,0 mL de ácido sulfúrico (72 %) em tubos autoclaváveis. A mistura foi mantida em banho-maria a 30 °C por 60 min, sendo agitada a cada 10 min para garantir tanto o contato do ácido com as partículas quanto uma hidrólise uniforme. Após esta etapa, o ácido foi diluído com 84 mL de água deionizada e a mistura submetida à autoclavagem a 121 °C por 1 h. O hidrolisado foi resfriado lentamente em temperatura ambiente.

Para a análise de determinação de lignina insolúvel em ácido, a amostra obtida na etapa anterior foi filtrada a vácuo. O material filtrado foi acondicionado sob refrigeração, para posterior análise. Os sólidos separados na filtração (resíduo insolúvel) foram lavados com 50 mL de água deionizada aquecida. Em seguida este resíduo insolúvel foi transferido para uma placa de petri, previamente tarada e, levado a secagem em estufa a 105 °C, até peso constante. Após, a mesma amostra seguiu para a determinação de cinzas. A massa de lignina insolúvel em ácido (g/g amostra) foi calculada a partir da Equação 3.

$$\% \text{ Liginsolúvel} = \frac{M_{p+am} - M_c}{M_{am}} \times 100 \quad (3)$$

Onde:

M_{p+am} = Massa da placa (g) + massa final da amostra (g)

M_c = Massa de cinzas (g)

M_{am} = Massa inicial de amostra (g)

A determinação da lignina solúvel em ácido foi realizada a partir da leitura da absorbância do filtrado hidrolisado, em espectrofotômetro UV-visível no comprimento de onda de 240 nm. O teor de lignina solúvel em ácido foi calculado a partir da Equação 4.

$$\% \quad \text{Lig}_{\text{solúvel}} = \frac{ABS \times V_f \times F_d \times \epsilon \times M_{am}}{M_c} \quad (4)$$

Onde:

ABS = Absorbância a 240nm

V_f = Volume de filtrado

F_d = Fator de diluição

ϵ = Constante de absorvidade para biomassa versus comprimento de onda

M_{am} = Massa inicial da amostra (g)

A quantidade de lignina total foi calculada com a Equação 5.

$$\% \text{ Lig}_{\text{total}} = \% \text{ Lig}_{\text{insolúvel}} + \% \text{ Lig}_{\text{solúvel}} \quad (5)$$

Após as análises do teor de celulose, lignina e cinzas a porcentagem de hemicelulose e dos demais compostos que são encontrados em menores quantidades nas fibras vegetais, como pectina, foram calculados por diferença utilizando a Equação 6.

$$\% \text{ hemicelulose e outros} = 100 - \% \text{ Lig}_{\text{total}} - \% \text{ celulose} - \% \text{ cinzas} \quad (6)$$

4.3.3.3 Microestrutura da farinha de casca da mandioca 'in natura' e do material pré tratado

As análises de microestrutura foram realizadas no Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), localizado em Campinas – SP. A farinha da casca e o material obtido após o pré

tratamento foram analisados por meio do uso de microscopia eletrônica de varredura (MEV). As amostras foram depositadas em suportes de alumínio e cobertas com uma camada de 92 Å de ouro (Sputter Coater, SCD050) para melhorar a condutividade das mesmas. Foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Varredura (marca FEI, modelo Quanta 650FEG, República Tcheca), sob voltagem de aceleração de 30 kV para a análise das amostras.

4.3.3.4 Distribuição de tamanho e diâmetro médio farinha de casca da mandioca 'in natura' e do material pré tratado

Na determinação da distribuição de tamanho das partículas da farinha da casca 'in natura' e do material pré tratado foi utilizado a técnica de difração a laser no equipamento Laser Scattering Spectromer Mastersizer 2.000, da MALVERN Instruments Ltd., U.K. Todas as análises foram realizadas em 3 leituras sucessivas e em temperatura ambiente (25 °C). Foi empregado ultrassom acoplado ao equipamento para aumentar a dispersibilidade da amostra. O meio dispersante utilizado para a farinha de casca foi o etanol (99 %) e para o material pré tratado foi água destilada.

4.3.3.5 Índice de cristalinidade por difração de raios-X e estimativa da quantidade de celulose tipo I em relação a do tipo II

Os índices de cristalinidade da farinha da casca 'in natura' e do material pré tratado foram determinados por difração de raios X (DRX) usando um difratômetro modelo D5005 (marca Siemens, Karlsruhe, Deutschland) equipado com um monocromador de grafite. Foi utilizada uma fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.154$ nm) de 40 kV e 30 mA. Os difratogramas foram obtidos a temperatura ambiente (25 °C) sob ângulo 2θ variando de 5° a 70° em passos de 0,02°/s, usando o software Diffrac Plus Evaluation 11, Release 2005. Os difratogramas foram suavizados usando o método de Savitsky-Golay (polynome = 2, points = 15) (VAN SOEST et al., 1996).

O índice de cristalinidade (Icr %) foi calculado empregando a Equação 7, seguindo o método proposto por Segal et al., (1959). Nesse

método, os I_{cr} (%) foram calculados a partir da razão de alturas entre a máxima intensidade do pico cristalino (I_{200}) e a intensidade de difração do material não cristalino (I_{non-cr}).

$$I_{Cr} (\%) = \frac{I_{200} - I_{non-cr}}{I_{200}} \times 100 \quad (7)$$

Foram calculadas também uma estimativa da razão de celulose tipo I em relação a celulose tipo II, conforme Mandal e Chakrabarty (2011). Essa razão foi calculada conforme a Equação 8, utilizando a intensidade do pico em 21,7 sobre a intensidade do pico em 20.

$$celulose \frac{I}{II} = \frac{I_{21,7}}{I_{20}} \quad (8)$$

4.3.3.6 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

A análise de grupos funcionais presentes na farinha da casca 'in natura' e do material pré tratado foi realizada por espectroscopia de absorção na região do infravermelho de 4000 a 650 cm^{-1} e com uma resolução de 4 cm^{-1} , com 20 varreduras (VICENTINI et al., 2005). Foi utilizado um espectrofotômetro infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), marca Perkin Elmer, modelo Spectrum One, provido com o acessório UATR (atenuador de reflectância total universal). Para o tratamento dos resultados foi utilizado o software Spectrum One B (versão 5.31).

4.3.3.7 Rendimento do processo de pré tratamento

O rendimento total e das etapas do processo de pré tratamento da farinha de casca de mandioca foram calculados a partir da massa seca obtida antes e após cada etapa. Esse fator foi calculado após todos os pré-tratamentos pelos quais o farelo passou. A equação utilizada para o cálculo dos rendimentos do processo está demonstrada na Equação 9.

$$R(\%) = (Mf/Mi) \times 100 \quad (9)$$

Sendo:

M_f = Massa total de sólidos seco após o pré-tratamento;

M_i = Massa total de sólidos seco inicial;

4.4 ISOLAMENTO DAS NANOFIBRAS DE CELULOSE

4.4.1 Hidrólise ácida

A hidrólise ácida foi realizada conforme o método descrito por Leite et al. (2015), com adaptações. O método consiste na adição de ácido sulfúrico (H_2SO_4) a 30 % (v/v) ao resíduo obtido após o pré tratamento. Na hidrólise a suspensão do pré tratado foi mantida sob agitação, em agitador mecânico, a temperatura de 60 °C durante 90 min. Após, a suspensão foi resfriada em banho de gelo e submetida a lavagens sucessivas com água destilada até que os sobrenadantes não apresentassem mudança de coloração. Em seguida, foi ajustado o pH da suspensão para a neutralidade (pH 7,0) com KOH (5%). O armazenamento destas foram realizados em temperatura de refrigeração (5 °C), em frascos hermeticamente fechados, antes e depois do tratamento físico.

4.4.2 Oxidação catalítica

A oxidação catalítica foi realizada a partir do método de Saito et al. (2007), com algumas adaptações. No sistema oxidativo, 17,07 g de material pré tratado foram pesados, para que tivesse 1 g de celulose no sistema, este foi suspenso em 100 mL de água destilada contendo 0,016 g (0,1 mmol) de catalisador TEMPO (2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxil) e 0,1 g (1 mmol) de brometo de sódio (NaBr). A oxidação iniciou com a adição de solução NaClO 12 % (3,0 mmol / g de substrato) em temperatura ambiente sob agitação de 500 rpm. O pH foi mantido em 10 pela adição de NaOH 0,5 M, com o auxílio de um pHmetro. Após 25 minutos da oxidação, o resíduo celulósico oxidado teve o seu pH ajustado para 7,0 com HCl 0,1 M e posteriormente foi lavado com água destilada e centrifugado (10.000 rpm/5 °C/10 min). O armazenamento das suspensões obtidas foi realizado

em temperatura de refrigeração (5 °C), em frascos hermeticamente fechados, antes e depois do tratamento físico.

4.4.3 Tratamento físico

Afim de estudar o efeito da sonicação no comportamento reológico das suspensões das nanofibras de celulose, metade das suspensões obtidas por hidrólise ácida e oxidação catalítica passaram pelo tratamento físico e a outra metade não. Para o tratamento físico, um aparelho Desruptor/Sonicador Ultrassônico (Ultronique) foi utilizado por aproximadamente 20 minutos com uma potência ultrassônica de 300 W.

4.4.4 Rendimentos dos processos de hidrólise ácida e oxidação catalítica

Os rendimentos dos processos de obtenção de nanofibras de celulose (hidrólise ácida e oxidação catalítica) a partir da casca de mandioca pré-tratada foram calculados a partir da massa obtida antes e após a reação. Os rendimentos foram obtidos pela Equação 10.

$$R(\%)=(Mf/Mi) \times 100 \quad (10)$$

Sendo: Mf = Massa total de sólidos seco após a oxidação (base seca);

Mi = Massa total de sólidos seco inicial (base seca);

4.5 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOFIBRAS DE CELULOSE DA CASCA DE MANDIOCA

As nanofibras de celulose da casca de mandioca, obtidas pelos diferentes tratamentos, foram comparadas quanto à sua morfologia, diâmetro, carga superficial (potencial zeta), índice de cristalinidade por difração de raios-X (DRX), grupos funcionais por FTIR e XPS e rendimento. Para a análises de DRX, FTIR e XPS uma quantidade de suspensão de nanofibras de cada tipo foi seca em um liofilizador (DIM liofilizador LSX.000, Terroni). O material liofilizado foi armazenado em frascos de vidro com sistema de fechamento hermético.

4.5.1 Morfologia e diâmetro das nanofibras

A determinação da estrutura e diâmetro das nanofibras de celulose foram realizadas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e microscopia de força atômica (AFM), no Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), localizado em Campinas – SP.

Para a microscopia de força atômica, 10 µL de amostra foram depositados sobre superfície da Mica e esta foi seca a temperatura ambiente. As imagens foram obtidas em um Microscópio modelo NX-10 do fabricante PARK Systems (Suwon, Korea), equipado com câmara a UR (10%) e Temperatura (25°C) controladas. A ponteira utilizada foi a NCHR de silício com frequência de 320 Hz, e a constante de força foi de 42 N.min⁻¹. Foram realizadas varreduras em diferentes áreas as quais variaram de 20x20 µm a 1x1 µm, com uma velocidade de 0,5 a 1 Hz (linhas.seg⁻¹). O modo de varredura foi de contato intermitente (Tapping Mode). As imagens adquiridas foram tratadas no software GWYDDION, versão 2.4.e utilizando o mesmo software, foram realizadas 20 medições de diâmetro em diferentes nanofibras de uma mesma amostra para a determinação do diâmetro médio.

As imagens obtidas através da microscopia de transmissão eletrônica (TEM), as amostras foram colocadas em ultrassom por 5 minutos, após 3 µL de amostra de cada suspensão foi depositada em uma micrograde de carbono e cobre (400 mesh) e seca a temperatura ambiente, por cerca de 10 minutos. As imagens foram obtidas em um microscópio de transmissão ZEISS CEM 902 (Eindhoven, Holanda) com analisador EELS empregando uma tensão de aceleração de 15 kV.

4.5.2 Determinação do potencial zeta

A carga superficial das nanofibras de celulose foi determinada por meio do equipamento Zetasizer modelo Nano ZS da MALVERN Instruments Ltd., U.K pela técnica de espalhamento de luz dinâmico, em um ângulo de detecção de 173°. Foram realizadas nove medições do potencial zeta para cada uma das amostras em temperatura ambiente (25°C).

4.5.3 Índice de cristalinidade por difração de raios-X e estimativa da quantidade de celulose tipo I em relação a do tipo II

O índice de cristalinidade das nanofibras e a estimativa da quantidade de celulose tipo I em relação a do tipo II foram determinados como citado no item 4.3.3.5.

4.5.4 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

A determinação dos grupos funcionais presentes nos diferentes tipos de nanofibras foi realizada da mesma forma como citado no item 4.3.3.6.

4.5.5 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS)

As análises de espectroscopia fotoeletrônica de Raios-X foram realizadas no Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), localizado em Campinas – SP. Os espectros de XPS das nanofibras de celulose foram registados com um espectrômetro Thermo K-Alpha XPS (Thermo Scientific, Inc.), usando uma fonte de raios-X monocromática com ânodo de Al energia $K\alpha = 1486$ eV. Os espectros foram realizados em três locais diferentes em uma mesma amostra. Os espectros em varredura de ampla energia (long scan) foram realizados com resolução de 1 eV e passo de energia de 200 eV. Já os espectros de alta resolução (short scan) foram realizados com resolução de 0,01 eV e passo de energia de 50 eV.

A concentração dos elementos da superfície e razão de O/C foram calculados através do o espectro estendido (survey spectra). A quantidade relativa de carbonos com diferentes números de ligações com oxigênio foi determinada com os espectros de alta resolução do carbono C1s usando pico de ajuste em quatro componentes simétricos Gaussianos. Todas as posições dos picos e larguras foram fixadas no processo de ajuste de curva. O componente C-C do C1s localizado a 285,0 eV foi usado como o valor de referência na escala de energia (FRAS, 2005).

4.6 MEDIDAS REOLÓGICAS

As suspensões de nanofibras obtidas pelos diferentes métodos foram submetidas a ensaios reológicos na região linear e não-linear. As suspensões foram diluídas em água destilada para se obter diferentes concentrações de nanofibras (1,0 %, 1,4 % e 1,8 % m/v).

Os testes foram realizados em um reômetro de tensão controlada, modelo MCR 301 (Anton Paar). A geometria utilizada foi a cone-placa de aço-inox com 6 cm de diâmetro, gap de 0,208 mm e ângulo de 2°. Essa geometria foi escolhida depois de testes preliminares com as amostras em estudo.

4.6.1 Curvas de escoamento (ensaios estacionários)

As curvas de escoamento das suspensões aquosas de nanofibras foram determinadas na temperatura fixa de 25 °C. Varreduras contínuas de tensão de cisalhamento foram realizadas para obter as curvas de escoamento (ascendentes e descendentes), com 100 pontos cada, 200 s de duração e variando a tensão de maneira a se obter uma taxa de deformação aproximada de 0 até 300 s⁻¹.

4.6.1.1 Ajuste aos modelos reológicos

Após obtidas as curvas de escoamento das nanofibras, 2 modelos reológicos foram utilizados para ajustar os dados experimentais de tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação. Esses modelos foram: Lei da potência e Herschel-Bulkley, apresentados na Tabela 4. Esses ajustes foram realizados utilizando a ferramenta solver do Excel e a análise desse ajuste foi feita através do seu coeficiente de correlação (R²).

Tabela 4 - Modelos reológicos utilizados nos ajustes das curvas de escoamento das suspensões de nanofibras de celulose

Modelo	Equação
Lei da Potência	$\sigma = k (\dot{\gamma})^n$

Herschel-Bulkley

$$\sigma = \sigma_0 + k (\dot{\gamma})^n$$

Onde: σ = tensão de cisalhamento (Pa), K = índice de consistência (Pa.s), n = índice de comportamento (adimensional), σ_0 = tensão de cisalhamento residual (Pa), $\dot{\gamma}$ = Taxa de deformação (s⁻¹), η = viscosidade (Pa.s)

4.6.2 Espectos mecânicos (ensaios dinâmicos)

As amostras das suspensões em estudo foram caracterizadas pela medição dos espectros mecânicos dentro do intervalo de viscoelasticidade linear. Previamente, foram realizados os ensaios de amplitude, para determinar o intervalo de resposta linear das suspensões, realizando uma varredura de deformação de 0,1 a 10 % em uma frequência constante de 1 Hz. Após, os espectros mecânicos das diversas suspensões foram determinados por varredura de frequência entre 0,01 Hz a 10 Hz, a deformação constante no intervalo de viscoelasticidade linear e temperatura de 25 °C.

4.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os resultados obtidos na caracterização das nanofibras foram analisados por Análise de Variância utilizando o programa ASSISTAT 7.7. Foi realizado o Teste t para análise de diferença entre duas médias e Teste de Tukey para análise de diferença quando existia três ou mais médias, com $p \leq 0,05$.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA FARINHA DE CASCA DE MANDIOCA E DA CASCA PRÉ TRATADA

5.1.1 Aparência das cascas de mandioca nas etapas da produção da farinha e do pré tratamento

As imagens que demonstram a aparência das cascas de mandioca após cada operação unitária realizada para a produção da farinha são apresentadas na Figura 10.

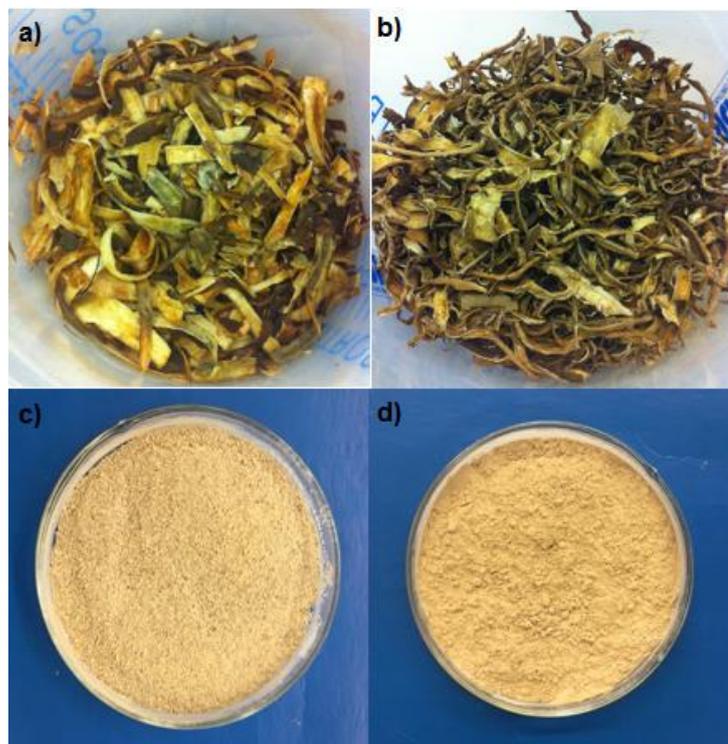


Figura 10 - Aparência da casca de mandioca em cada etapa do processamento da farinha: a) lavagem; b) secagem; c) trituração; d) peneiramento.

Na Figura 11 tem-se as imagens dos materiais insolúveis e os sobrenadantes obtidos nas etapas de lavagens durante o pré tratamento. O pré tratamento foi realizado com o objetivo principal de eliminar os componentes não-celulósicos, tais como amido, substâncias pécticas, hemicelulose e lignina e aumentar a exposição das fibras de celulose para posterior atuação do agente oxidante e do ácido, facilitando a obtenção das nanofibras de celulose (MAHECHA, 2012).

O tratamento alcalino é de grande importância no pré tratamento, pois ele é o responsável pela quebra das ligações de hidrogênio na

estrutura, o que aumenta a rugosidade da superfície, remove uma certa quantidade de lignina, cera e óleos que cobre a superfície externa da parede celular da fibra, despolimeriza a celulose e expõe certa porção da região cristalina (LI et al., 2007). Na Figura 11 pode-se observar que os materiais insolúveis ficaram mais claros após os tratamentos alcalinos, branqueamento e também que os sobrenadantes obtidos nas lavagens nestas etapas ficaram mais escuros, demonstrando assim a retirada da lignina.

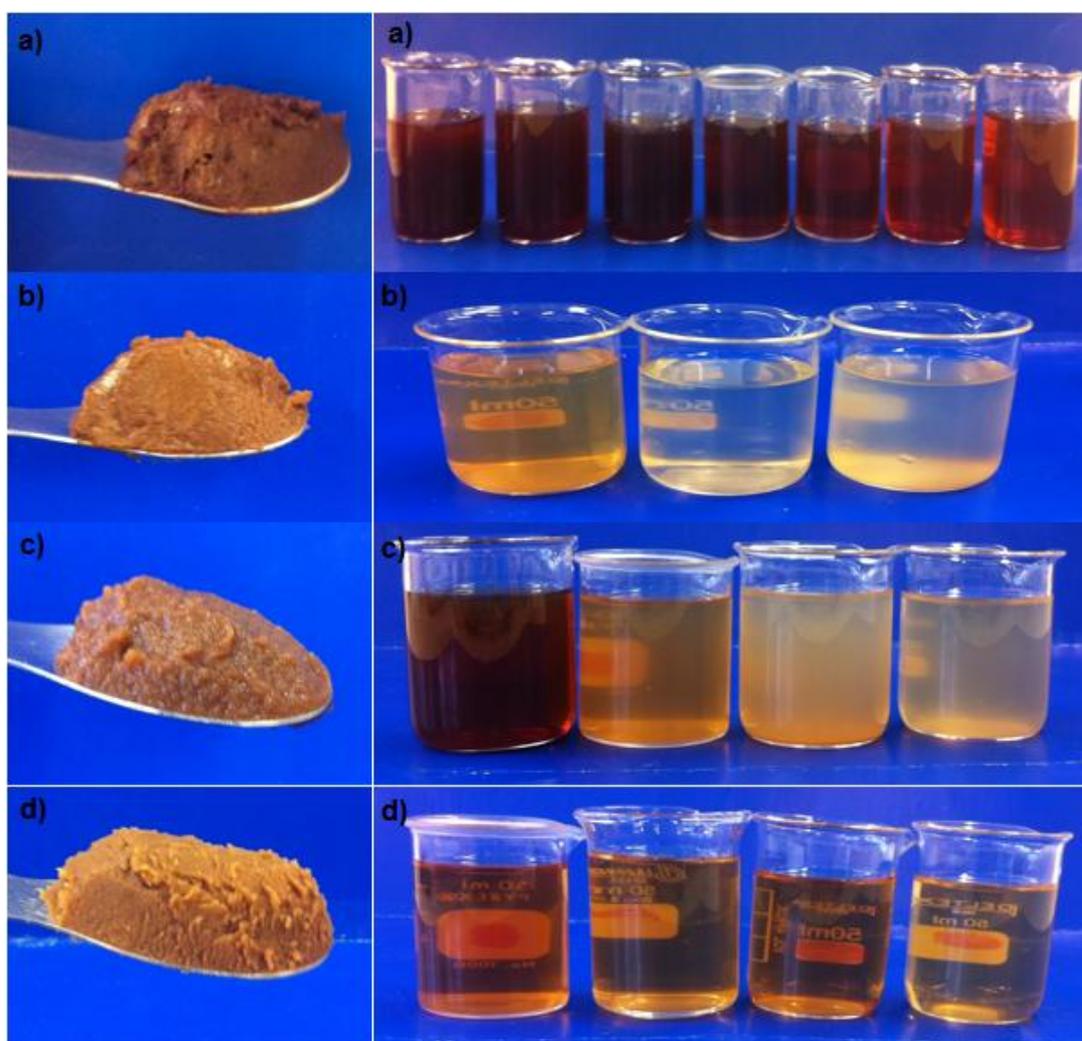


Figura 11 - Material insolúvel e sobrenadante das etapas do pré tratamento: a) 1º tratamento alcalino; b) tratamento quelante; c) branqueamento; d) 2º tratamento alcalino

O tratamento quelante (Figura 11 – b)) foi realizado afim de remover íons metálicos presentes nas fibras, provenientes da matéria-prima, água, equipamentos e impurezas dos reagentes que podem causar a degradação da celulose (MAHECHA, 2012).

5.1.2 Microestrutura da farinha e do pré tratado da casca de mandioca

Nas Figuras 12 e 13 são apresentadas as micrografias de varredura (MEV) para a farinha de casca de mandioca (Figura 12) e do material pré tratado da casca de mandioca (Figura 13), em diferentes magnitudes.

Na Figura 12 pode-se observar que a farinha de casca de mandioca apresentou estrutura irregular com partículas de diferentes tamanhos. Além disso, foi observado a presença dos grânulos de amido e fibras. O amido encontrado é proveniente da “entrecasca” e as fibras da “casca marrom” (CEREDA, 1994). Já na Figura 13 pode-se observar que após o pré tratamento mudou a estrutura da casca, com a remoção dos componentes amorfos esta passou de uma estrutura formada por grânulos para uma estrutura contínua.

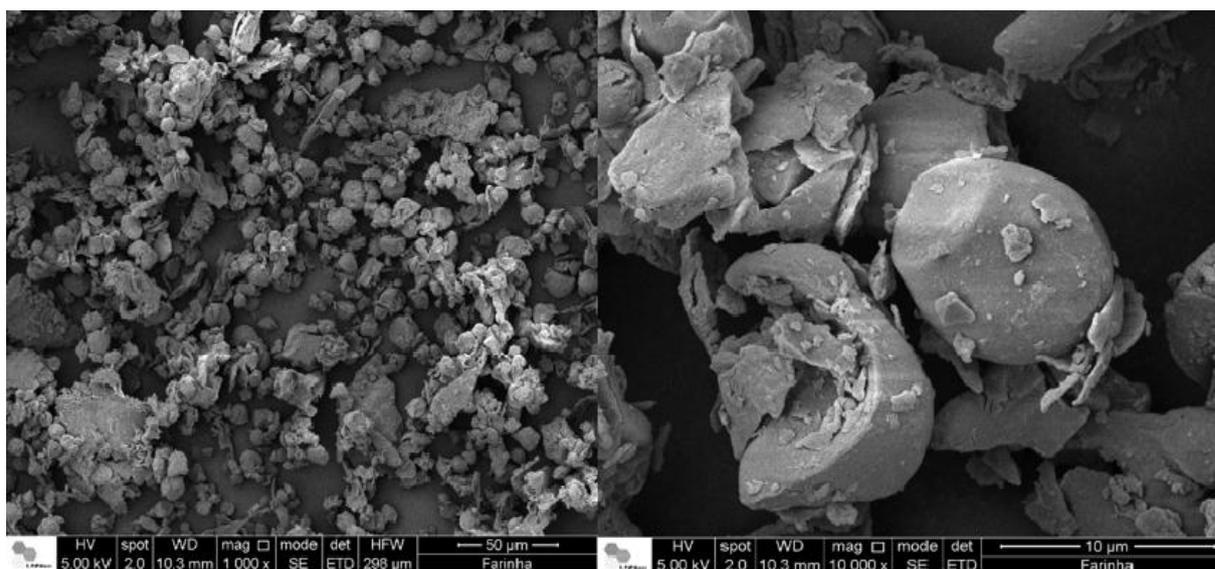


Figura 12 - Microestrutura da farinha de casca de mandioca

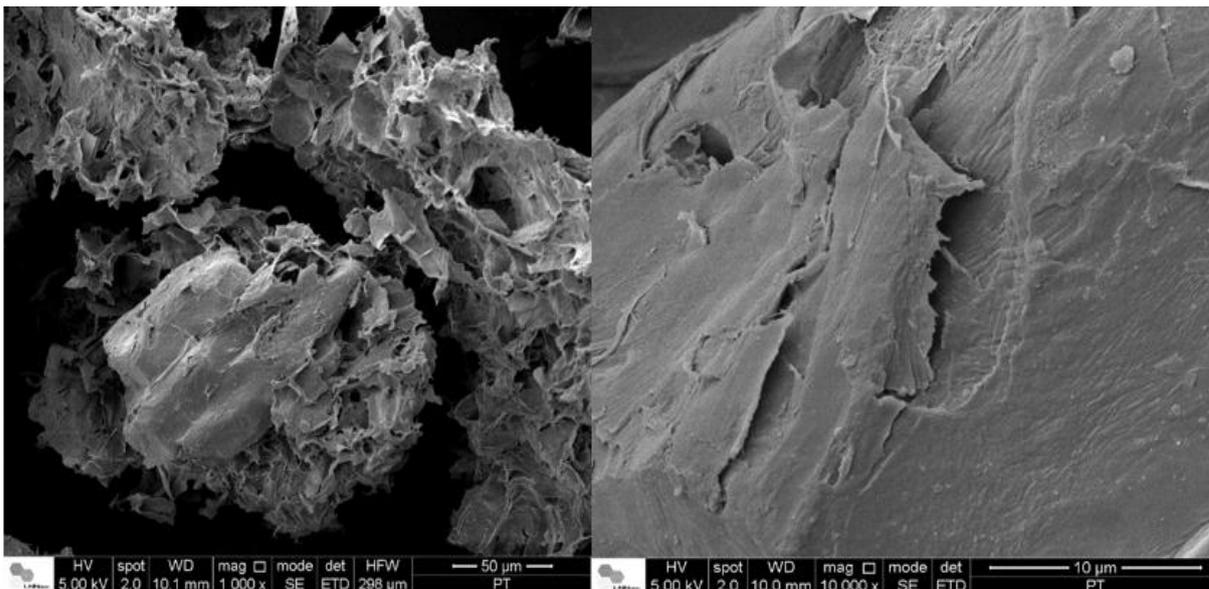


Figura 13 - Microestrutura da farinha de casca de mandioca pré tratada

5.1.3 Distribuição de tamanho dos grânulos da farinha e do pré tratado da casca de mandioca

A distribuições de tamanho da farinha e do material pré tratado da casca de mandioca estão apresentados na Figura 14. Pode-se observar que os dois materiais apresentam alta polidispersão. A farinha da casca apresentou distribuição bimodal e um diâmetro médio (base volume) próximo a $46,715 \pm 2,789 \mu\text{m}$. O primeiro pico centrado em $20 \mu\text{m}$ refere-se ao amido e o segundo ($\sim 100 \mu\text{m}$) se refere às fibras. A diferença na altura dos picos está relacionada com a composição centesimal da farinha de casca de mandioca, devido a casca apresentar mais amido do que fibras (LEITE, 2017).

O material pré tratado apresentou resposta diferente ao encontrado para a distribuição de tamanho para a farinha de casca de mandioca. Este material apresentou distribuição de tamanho monomodal, com diâmetro médio (base volume) de $100,31 \pm 0,673 \mu\text{m}$. Esse aumento na distribuição de tamanho após o pré tratamento deve-se a mudança na estrutura do material causado pelo tratamento alcalino. Tal mudança na estrutura que pode ser observada na Figura 13.

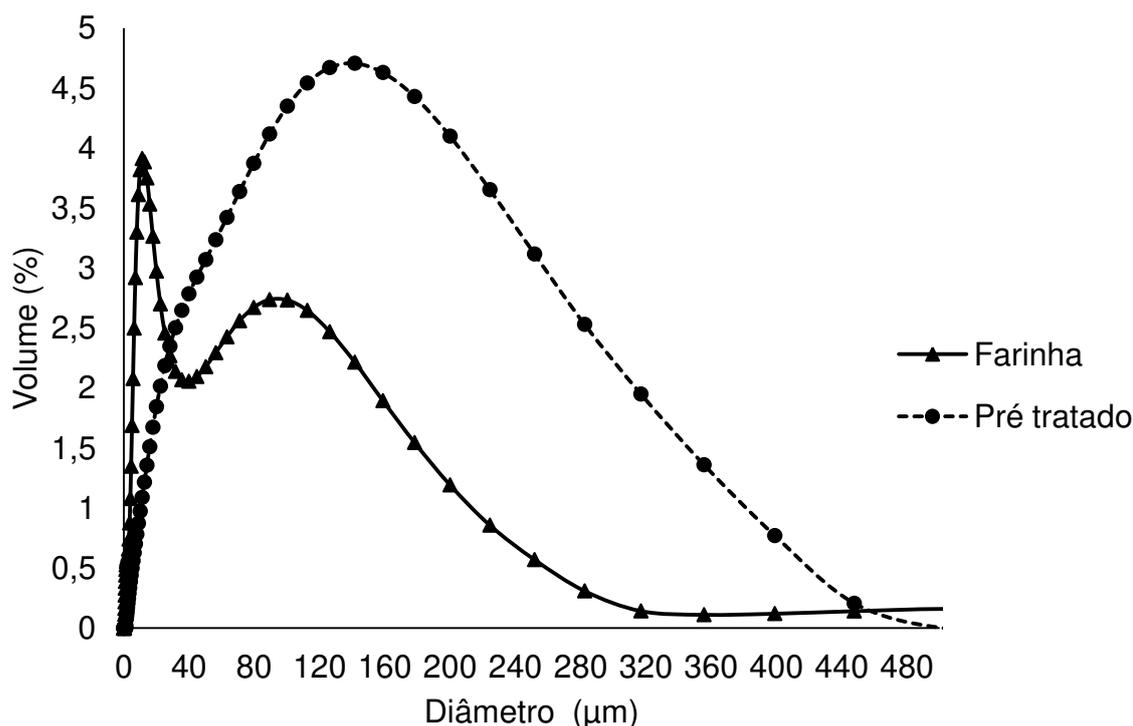


Figura 14 - Distribuição de tamanho da farinha e do material pré tratado da casca de mandioca

5.1.4 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

Afim de investigar a estrutura dos constituintes e as mudanças ocorridas na estrutura do material após o pré tratamento foram obtidos os espectros na região do infravermelho para a farinha de casca de mandioca e o material pré tratado. Os espectros obtidos estão mostrados na Figura 15.

O primeiro pico encontrado para os dois materiais foi em 3291 cm^{-1} . Este pico está dentro da faixa de $3400\text{ a }3200\text{ cm}^{-1}$ que representam a contribuição das ligações O-H. Demonstrando a presença de água, lignina e fenóis na estrutura dos materiais (SUN et al., 2005). O segundo pico encontrado para os dois materiais foi próximo a 2920 cm^{-1} . Este representa as vibrações das ligações C-H em grupos metila ou metileno, presente na celulose e hemicelulose (SUN et al., 2011).

A atribuição do pico 1713 cm^{-1} na farinha de casca de mandioca não tratada representa as vibrações dos grupos acetil e éster urônico de hemiceluloses ou deformação axial de grupos carboxílicos da lignina (SIQUEIRA, 2010). Este pico desapareceu completamente no material pré tratado da casca de mandioca devido à remoção da maior parte das hemiceluloses e lignina a partir do pré tratamento aplicado.

O espectro da casca de mandioca contém uma banda em torno de 1615 cm^{-1} a qual representa anéis aromáticos e grupos carboxílicos presentes nos grupos polifenólicos na estrutura da lignina. Esta banda tornou-se menos intensa no material pré-tratado demonstrando que este diminui o teor de lignina (HASSAN et al, 2010).

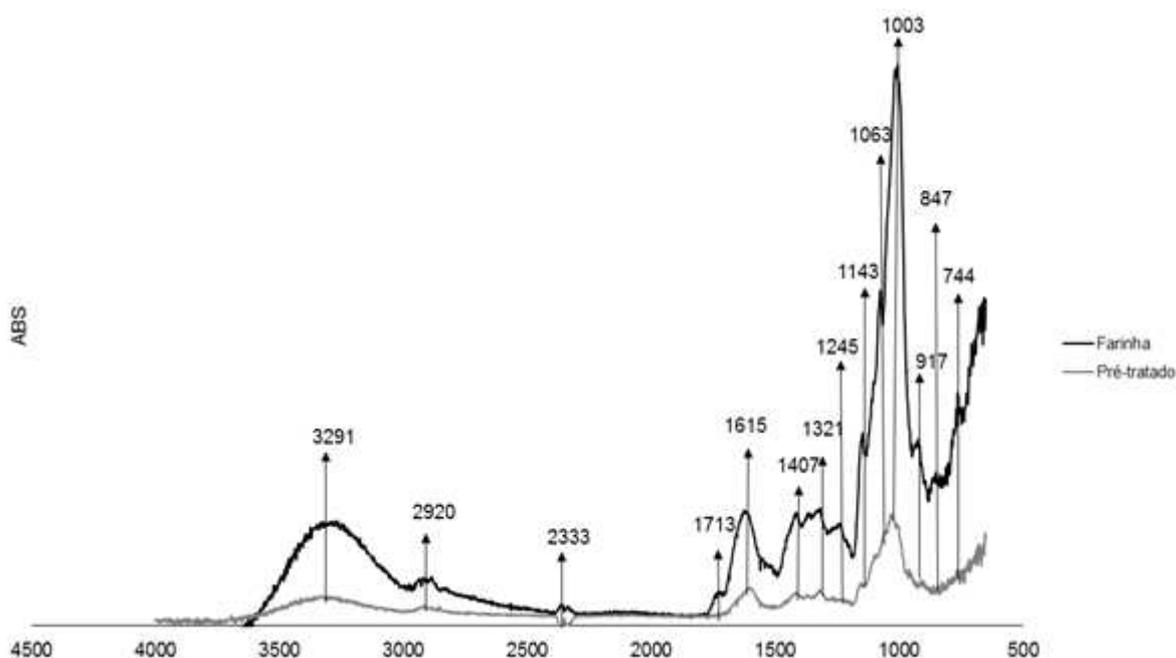


Figura 15 - Espectro de absorção na região do infravermelho para a casca e do material pré tratado de casca de mandioca

As bandas existentes entre 1500 cm^{-1} a 800 cm^{-1} estão relacionadas com a estrutura da celulose. Característico dos grupos C-H dos anéis aromáticos presentes na lignina é o pico em 840 cm^{-1} . Pode-se observar que o pico próximo a essa região (847 cm^{-1}) desapareceu após o pré tratamento. Evidenciando mais uma vez a remoção da lignina. (MARCOVICH et al., 1996).

5.1.5 Composição química da farinha e do material pré tratado

Na Tabela 5 estão apresentados a composição química obtida para a farinha da casca antes e após o pré tratamento alcalino. Os teores de extrativos totais e dos polissacarídeos, incluindo a hemicelulose, diminuíram após o pré tratamento. Nesta tabela pode-se também observar que o teor de lignina total não apresentou diferença significativa após o pré tratamento. Considerando que alguns componentes foram removidos e

o restante foi concentrado, a lignina teve uma pequena porção removida, pois o seu teor não apresentou um aumento significativo. Se certa porção de lignina não tivesse sido removida ela seria concentrada como a celulose e as cinzas. Essa remoção foi possível ser observada visualmente (Figura 11) e através dos espectros na região do infravermelho, com a diminuição do pico 847 cm^{-1} .

Tabela 5 - Composição química da farinha e do material pré tratado da casca de mandioca em base seca

Parâmetro	Casca (g/100 g amostra seca)	Pré tratado (g/100 g amostra seca)
Extrativos totais	$11,01 \pm 0,4^a$	$7,24 \pm 0,2^b$
Celulose	$14,35 \pm 0,6^b$	$58,57 \pm 3,3^a$
Lignina total	$31,48 \pm 3,1^a$	$32,07 \pm 3,4^a$
Lignina solúvel	$3,63 \pm 0,1^b$	$4,27 \pm 0,2^a$
Lignina insolúvel	$27,85 \pm 3,0^a$	$27,80 \pm 3,4^a$
Polissacarídeos (incluindo hemicelulose)	$52,34 \pm 3,7^a$	$6,60 \pm 4,6^b$
Cinzas	$1,82 \pm 0,2^b$	$2,75 \pm 0,4^a$

**Médias seguidas pela mesma letra na mesma linha não diferem estatisticamente entre si pelo teste t ao nível de 5% de probabilidade.

Em relação ao teor de celulose a farinha de casca apresentou 14,35 % (m/m), resultado semelhante ao encontrado por Leite (2017), para casca de mandioca (~ 14,8 % m/m) e por Saito (2006) para farelo de mandioca (~ 16,71 %). O teor de celulose aumentou cerca de 308 % após o pré tratamento, pois o teor passou de 14,35 % (m/m) para 58,57 % (m/m).

Os minerais presentes na casca de mandioca não foram retirados no pré tratamento, visto que o teor de cinzas aumentou após esse processo. O teor de cinzas encontrado para farinha de casca de mandioca (1,82 % m/m) diferiu do encontrado por Souza e Menezes (2004) (0,85 % m/m), pois neste estudo da literatura além da casca foi utilizada a polpa da mandioca.

5.1.6 Índice de cristalinidade por difração de raios-X e estimativa da quantidade de celulose tipo I em relação a do tipo II

Os difratogramas de raios X da farinha e do material pré tratado da casca de mandioca estão apresentados na Figura 16. O índice de cristalinidade (Icr, %) destas duas amostras foram calculados a partir da razão de alturas entre a máxima intensidade do pico cristalino e a intensidade que separa os dois picos de difração observados na amostra como descrito por Terinte et al. (2011).

A farinha da casca de mandioca apresentou índice de cristalinidade (Icr) de 12,33 %, já o material pré tratado apresentou Icr de 45,53 %. Este baixo índice de cristalinidade (12,33 %) da farinha ocorreu devido a casca de mandioca apresentar quantidades consideráveis de componentes amorfos, como lignina, celulose amorfa e hemicelulose (REDDY et al., 2010). Quantidades estas que foram determinadas e apresentadas na Tabela 5.

A partir do índice de cristalinidade do material pré tratado (45,53 %) foi possível observar que o pré tratamento foi eficiente para a retirada de componente amorfos e para o aumento área superficial cristalina, pois Icr aumentou cerca de 269 % em relação ao Icr da farinha. Este aumento no índice de cristalinidade foi maior ao encontrado por Tibolla (2014), a qual encontrou um aumento de 200 % do Icr da casca de banana após o pré tratamento alcalino.

Além disso, pode-se observar no difratograma da farinha que esta apresentou um pico padrão $2\theta = 17^\circ$, que é característico da presença de amido (ALEMDAR e SAIN, 2008). Já no material pré tratado este pico não foi encontrado, demonstrando outra vez que houve a remoção de polissacarídeos neste processo.

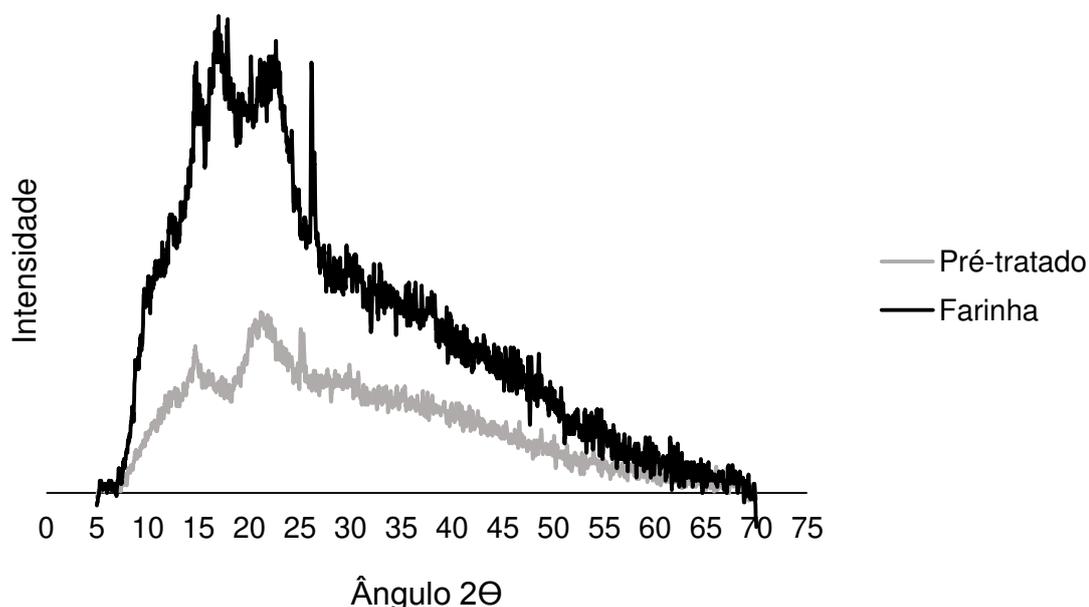


Figura 16 - Padrão da difração de raios-X da farinha e do material pré tratado da casca da mandioca

Segundo Kumar et al. (2010), quando há uma redução da intensidade dos picos 16° e $34,5^\circ$ pode ter ocorrido uma conversão parcial da celulose tipo I em celulose tipo II, e isso foi observado após o pré tratamento alcalino. Porém, a partir da estimativa da razão entre a quantidade de celulose do tipo I e do tipo II para a farinha de casca de mandioca foi encontrado um valor de 1,03 e após o pré tratamento o valor obtido foi de 1,09, demonstrando que houve um aumento na quantidade de celulose do tipo I após o pré tratamento. A transformação da celulose tipo I em celulose tipo II pode não ter ocorrido devido à presença de lignina e hemicelulose entre as microfibrilas. A presença desses dois materiais restringe a transformação de celulose tipo I em celulose tipo II e como pode-se perceber na Tabela 5, mesmo depois do pré tratamento frações desses componentes ainda estavam disponíveis.

5.1.7 Rendimento do processo de pré tratamento

Afim de avaliar a eficiência de cada etapa na retirada dos componentes amorfos, foram calculados os rendimentos destas e o rendimento global do processo de pré tratamento. Os rendimentos obtidos

estão demonstrados na Tabela 6. Menores rendimentos indicam maior quantidade de massa retirada durante o tratamento.

Analisando-se a Tabela 6 pode-se observar que as etapas mais eficientes na retirada dos componentes amorfos foram os tratamentos alcalinos, visto que no primeiro tratamento alcalino foram retirados cerca de 73 % de componentes amorfos e no segundo em torno de 25 %.

Tabela 6 - Rendimentos das etapas do processo de pré tratamento

Etapa	Rendimento (g/100 g amostra seca)
1° tratamento alcalino	27,34 ± 0,9
Tratamento quelante	94,37 ± 0,6
Branqueamento	95,25 ± 1,4
2° tratamento alcalino	75,11 ± 4,4

O tratamento quelante e o branqueamento apresentaram rendimento em torno de 95 %, demonstrando que foram responsáveis pela retirada de apenas 5 % de componentes não celulósicos presentes no material em cada etapa. O tratamento quelante apresentou um alto rendimento devido esta etapa ser a responsável apenas pela remoção de íons metálicos presentes na fibra. Já a principal função do branqueamento aplicado era a remoção da lignina, e foi possível observar pelos valores de rendimentos obtidos que os tratamentos alcalinos foram mais eficientes na retirada dos componentes amorfos que o branqueamento.

O rendimento global do processo de pré tratamento obtido foi de 18,12 % ± 0,43. Como o teor de celulose da farinha de mandioca era de 14,35 % (Tabela 5), pode-se perceber que o pré tratamento utilizado foi eficiente para a concentração dos resíduos celulósicos.

5.2 RESULTADOS PRELIMINARES

5.2.1 Determinação do processo de oxidação

Para que fosse determinado o método para produzir nanofibras de celulose por oxidação catalítica e que estas apresentassem o comportamento elástico mais pronunciado, foram testadas várias

concentrações de oxidante (NaClO) em relação ao teor de celulose e diferentes tempos de oxidação. As amostras, antes de serem avaliadas através dos ensaios reológicos no regime linear, passaram pelo processo de sonicação. Na Figura 17 estão demonstrados os módulos de armazenamento e de dissipação de energia em relação a frequência das suspensões de nanofibras de celulose na mesma concentração, obtidas com diferentes concentrações do oxidante (NaClO) com o mesmo tempo de oxidação 25 minutos.

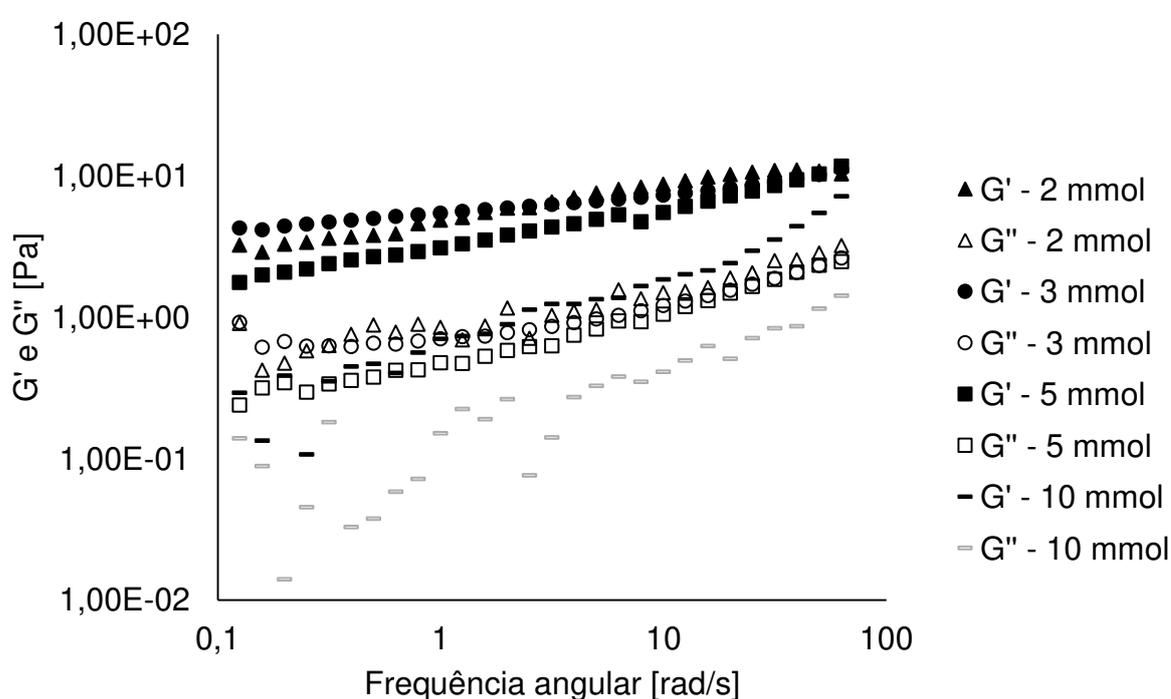


Figura 17 - Módulos de armazenamento e dissipação de energia das amostras de nanofibras de celulose obtidas por oxidação catalítica com diferentes concentrações de oxidante e sonicação

Na Figura 17 pode-se observar que as nanofibras obtidas com concentração de 2 e 3 mmol de oxidante (NaClO) apresentaram maiores G' e G'' . Como a concentração de 3 mmol apresentou um G' mais constante ao longo das frequências estudadas que a concentração de 2 mmol, esta foi escolhida para que fosse avaliado o tempo de reação. Na Figura 18 estão demonstrados os valores de G' e G'' em função da frequência angular variando o tempo de reação de oxidação. Como os módulos viscoelásticos (G' e G'') foram similares para os diferentes tempos, foi escolhido o tempo de 25 minutos.

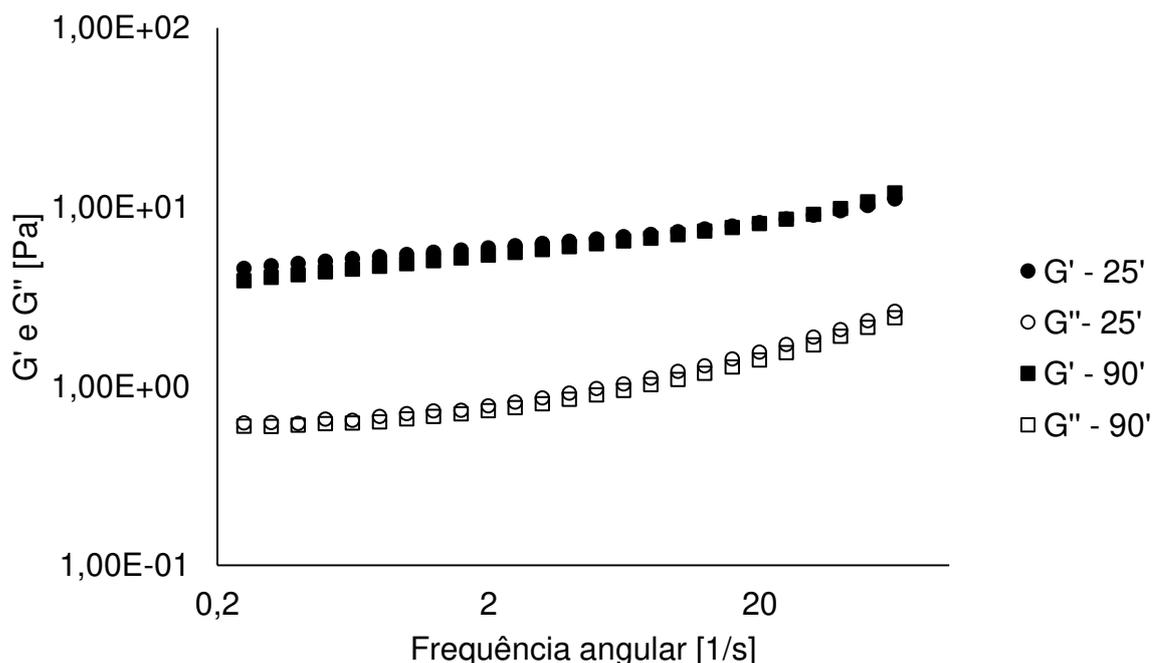


Figura 18 - Módulos de armazenamento e dissipação de energia das amostras de nanofibras de celulose na mesma concentração obtidas por oxidação catalítica na concentração de 3 mmol/ g de celulose em diferentes tempos de oxidação e sonicação

5.2.2 Determinação da geometria

Na análise do comportamento reológico das suspensões de NFCs, realizou-se ensaios preliminares com diferentes geometrias (cone-placa e placa-placa) e variou-se o gap da geometria placa-placa para estabelecer o protocolo da análise reológica. Nas Figuras 19 e 20 estão demonstrados alguns ensaios reológicos (oscilatórios e curvas de fluxo) que foram realizados com as diferentes geometrias. No apêndice 1 estão apresentados outros testes que foram realizados. A geometria que foi escolhida para realizar os ensaios viscoelásticos na região linear e fora da linearidade das amostra foi a geometria cone-placa. Esta foi escolhida por apresentar melhor reprodutibilidade dos resultados e principalmente por melhor se adequar às amostras menos viscosas.

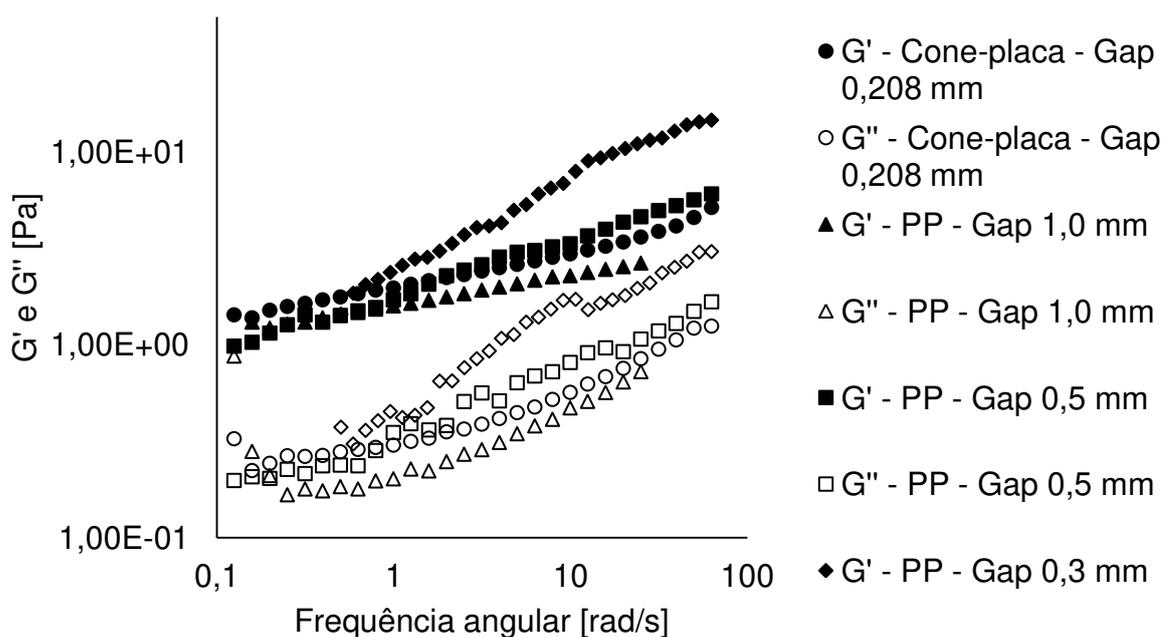


Figura 19 - Módulos de armazenamento e dissipação de energia em relação a frequência angular para amostras preliminares de nanofibras obtidas por oxidação catalítica utilizando diferentes geometrias (*PP placas paralelas)

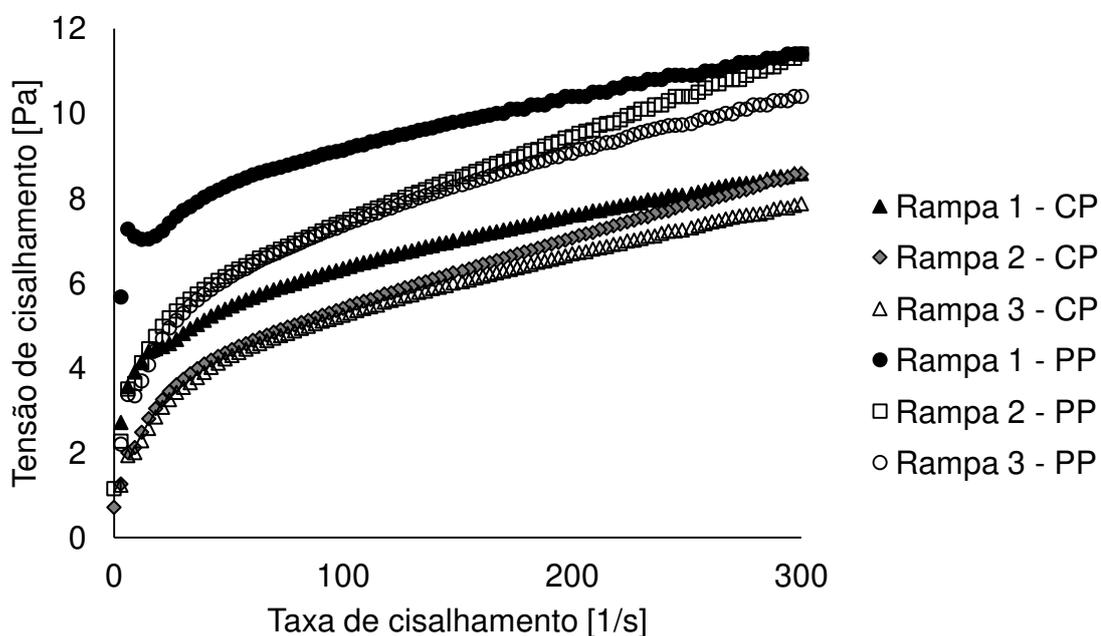


Figura 20 - Curvas de fluxo de amostras preliminares de nanofibras de celulose por hidrólise ácida (*CP cone-placa; *PP placas paralelas)

5.2.3 Determinação da mudança na estrutura química

Antes de se produzir as nanofibras em maiores quantidades e caracterizá-las, foram comparados os espectros mecânicos das amostras de nanofibras de hidrólise ácida e oxidação catalítica e do material pré

tratado na mesma concentração (1,4 % m/m), para garantir que havia mudado a estrutura química das amostras. Os resultados obtidos estão demonstrados na Figura 21.

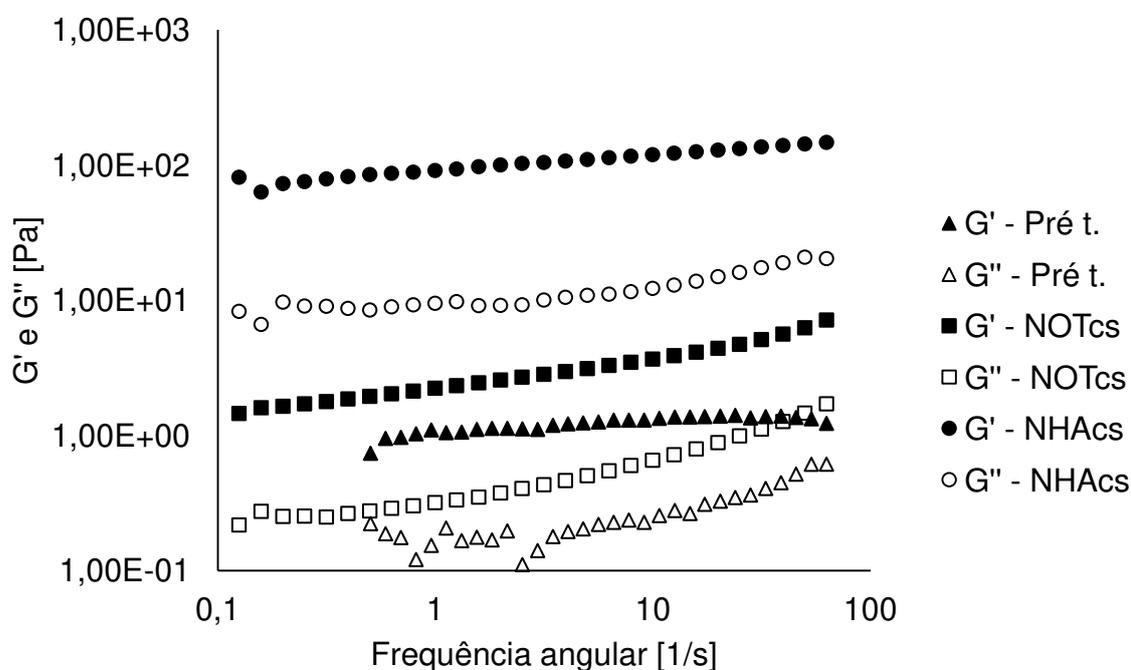


Figura 21 - Módulos de armazenamento e dissipação de energia das nanofibras de celulose de hidrólise ácida com sonicação (NHAcS), oxidação catalítica com sonicação (NOTcs) e do material pré tratado (Pré t.) na mesma concentração (1,4 % m/m)

Observa-se na Figura 21 que o material pré tratado também apresentou um comportamento mais elástico que viscoso ($G' > G''$), porém a hidrólise ácida, a oxidação catalítica e a sonicação melhoram a força de gel destas amostras. Isso ocorreu devido os tratamentos químicos terem introduzido cargas superficiais nas nanofibras e o tratamento físico ter melhorado a dispersão destas.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOFIBRAS DE CELULOSE

Nanofibras de celulose foram obtidas por oxidação catalítica e hidrólise ácida. Após os tratamentos de hidrólise e oxidação, metade das amostras de nanofibras obtidas por cada método foram sonicadas. Todas as amostras produzidas foram armazenadas sob refrigeração.

5.3.1 Diâmetro e carga superficial das nanofibras de celulose

Na Tabela 7 estão apresentados os diâmetros das nanofibras obtidos por microscopia de força atômica (AFM) e seus potenciais zetas.

Tabela 7 - Diâmetros e potenciais zetas das nanofibras de celulose obtidas pelos diferentes métodos

Amostra	Diâmetro (nm)	Potencial zeta (mV)
NHAcS	$5 \pm 2,1^b$	$-49,33 \pm 4,3^a$
NHAss	$8 \pm 6,2^b$	$-49,65 \pm 1,6^a$
NOTcs	$8, \pm 4,3^b$	$-42,22 \pm 1,9^b$
NOTss	$16 \pm 14,0^a$	$-41,81 \pm 4,2^b$

*médias seguidas pela mesma letra na mesma coluna não diferem entre si pelo teste Tukey à 5% de probabilidade. Nas denominações das amostras: “N” refere-se à nanofibra, “OT” refere-se à oxidação com o catalisador TEMPO, “HA” refere-se à hidrólise ácida, “cs” refere-se à nanofibra com sonicação e “ss” refere-se à nanofibra sem sonicação.

Analisando a Tabela 7 pode-se perceber que os diâmetros das nanofibras de celulose, tanto as obtidas pela hidrólise ácida quanto as obtidas pela oxidação com o catalisador TEMPO, quando passaram pelo processo de sonicação apresentaram redução dos seus diâmetros, porém as obtidas pela oxidação catalítica foram as únicas que apresentaram redução de diâmetro significativa. Fenômeno semelhante foi obtido por Khawas e Deka (2016) ao isolar nanofibras de celulose de casca de banana por hidrólise ácida e sonificação. As nanofibras que passaram pelo processo de sonificação apresentaram diâmetros menores do que as nanofibras que não foram sonicadas.

Além do processo de sonicação, pode-se também observar que o processo de hidrólise ácida produziu nanofibras de celulose de diâmetros menores que a oxidação catalítica. Isso pode ter ocorrido devido as diferenças dos processos químicos, como temperatura, tempo de reação, concentração e tipo de reagente. Soni et al. (2015) também isolaram nanofibras de celulose a partir de caule de algodão por hidrólise ácida e oxidação catalítica, porém as nanofibras obtidas por oxidação catalítica foram as que apresentaram menores diâmetros. Essa diferença nos estudos pode ter ocorrido devido diferenças das matérias primas e diferenças nos processos de obtenção, como citado anteriormente.

Em relação ao potencial zeta, o processo de sonicação não alterou esse parâmetro nas nanofibras de celulose. O único fator que interferiu na carga superficial destas foi o método de obtenção, onde as nanofibras obtidas pelo processo de hidrólise ácida apresentaram maior densidade de cargas negativas (~ -49 mV) que as obtidas pela oxidação catalítica (~ -42 mV). Esse maior potencial zeta negativo apresentado pelas nanofibras obtidas através da hidrólise ácida pode ter ocorrido devido a hidrólise ácida ter sido mais eficiente na introdução de grupos sulfatos nas superfícies das fibras do que a oxidação catalítica foi na introdução de grupos carboxílicos. Apesar dessas diferenças, todas as suspensões de nanofibras apresentaram estabilidade eletrostática, devido os potenciais zetas serem maior que ± 30 mV (ANDRADE-MAHECHA, 2015).

5.3.2 Morfologia das nanofibras de celulose

As morfologias das nanofibras de celulose foram avaliadas a partir de duas técnicas de microscopia: microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e microscopia de força atômica (AFM). Na Figura 22 estão demonstradas as micrografias obtidas pela TEM e na Figura 23, pela AFM.

Analisando as imagens, pode ser facilmente observado que a partir de todos os métodos avaliados foram obtidas nanofibras de celulose, porém com diferenças na morfologia. As nanofibras que passaram pelo processo de sonicação estão mais separadas que as nanofibras que não foram sonicadas e apresentam estruturas entrelaçadas ou de rede. Além disso, pode-se também perceber que a hidrólise ácida produziu nanofibras mais dispersas, que as amostras obtidas por oxidação catalítica.

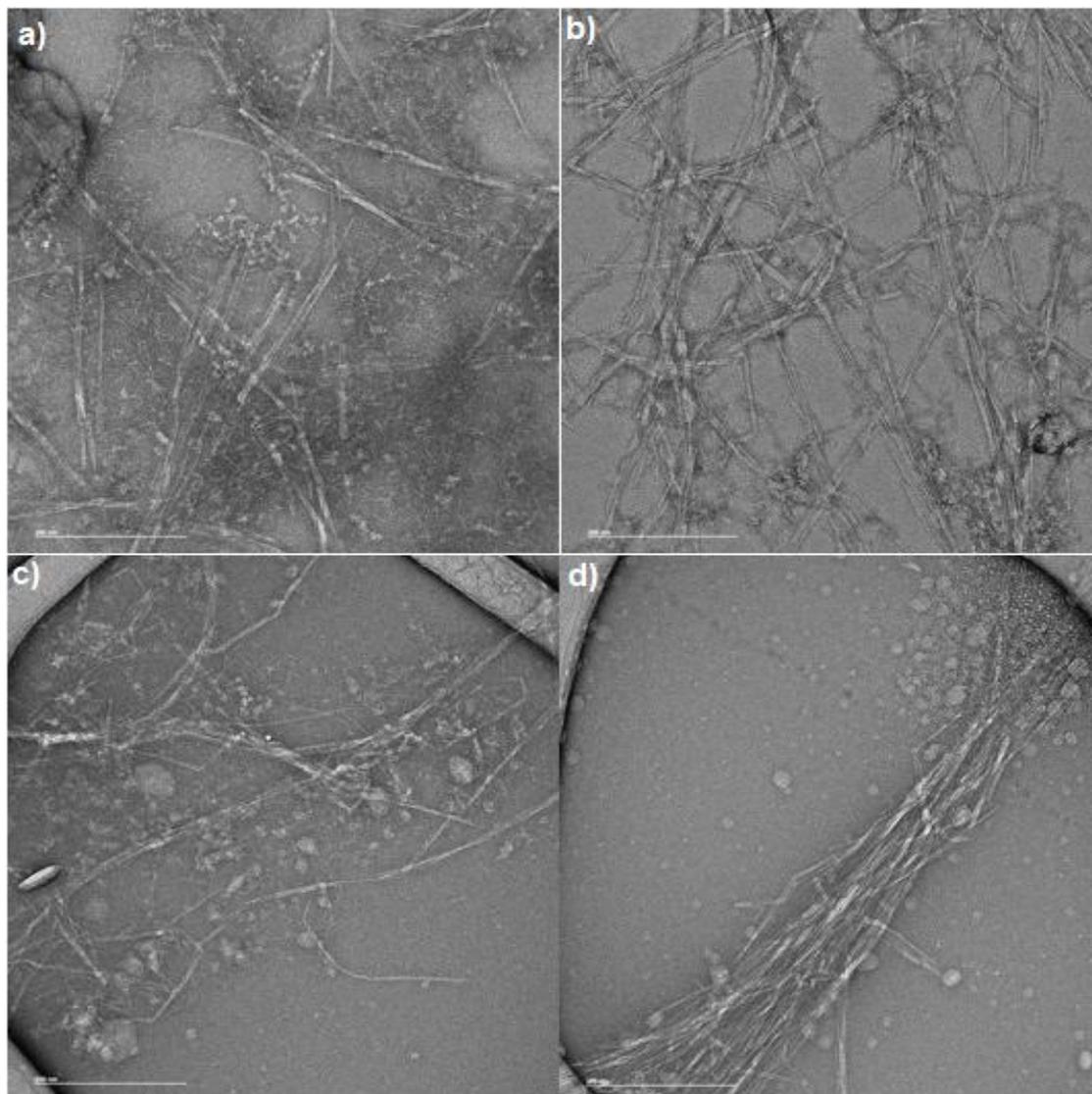


Figura 22 - Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) para: a) NHAc; b) NHAss; c) NOTCs; d) NOTss. Onde: "N" refere-se à nanofibra, "OT" refere-se à oxidação com o catalisador TEMPO, "HA" refere-se à hidrólise ácida, "cs" refere-se à nanofibra com sonicação e "ss" refere-se à nanofibra sem sonicação.

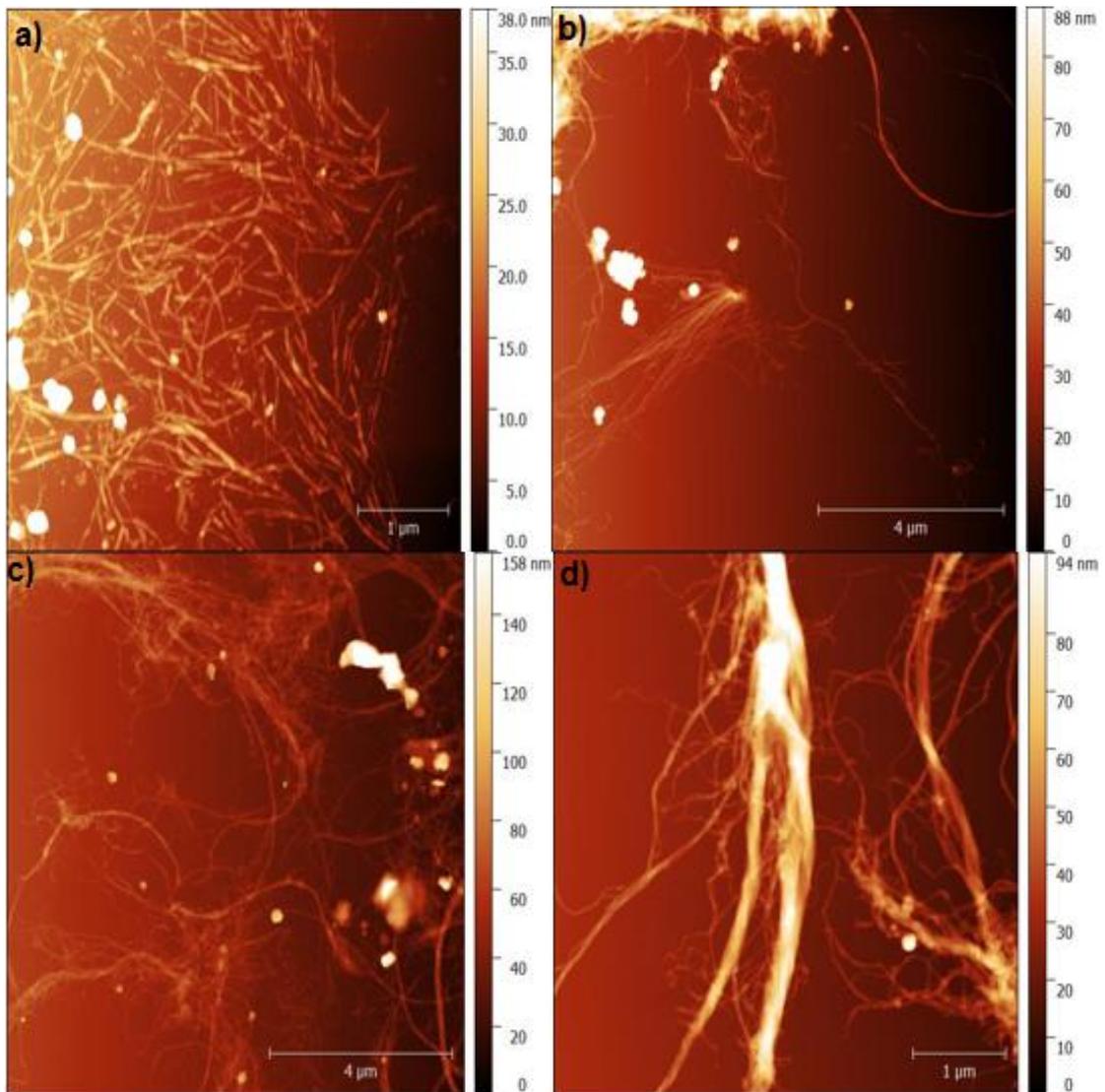


Figura 23 - Imagens de Microscopia de força atômica (AFM) para: a) NHAc; b) NHAss; c) NOTCs; d) NOTss. Onde: “N” refere-se à nanofibra, “OT” refere-se à oxidação com o catalisador TEMPO, “HA” refere-se à hidrólise ácida, “cs” refere-se à nanofibra com sonicação e “ss” refere-se à nanofibra sem sonicação.

5.3.3 Cristalinidade das nanofibras de celulose e estimativa da quantidade de celulose tipo I em relação a do tipo II

Os índices de cristalinidade (I_{cr} , %) das nanofibras obtidas pelos diferentes tratamentos deste estudo foram calculados a partir dos difratogramas de raios X apresentados na Figura 24. Todas as nanofibras de celulose obtidas neste estudo apresentaram maior índice de cristalinidade (46,7 - 53,47 %) que o material pré tratado (45,53 %).

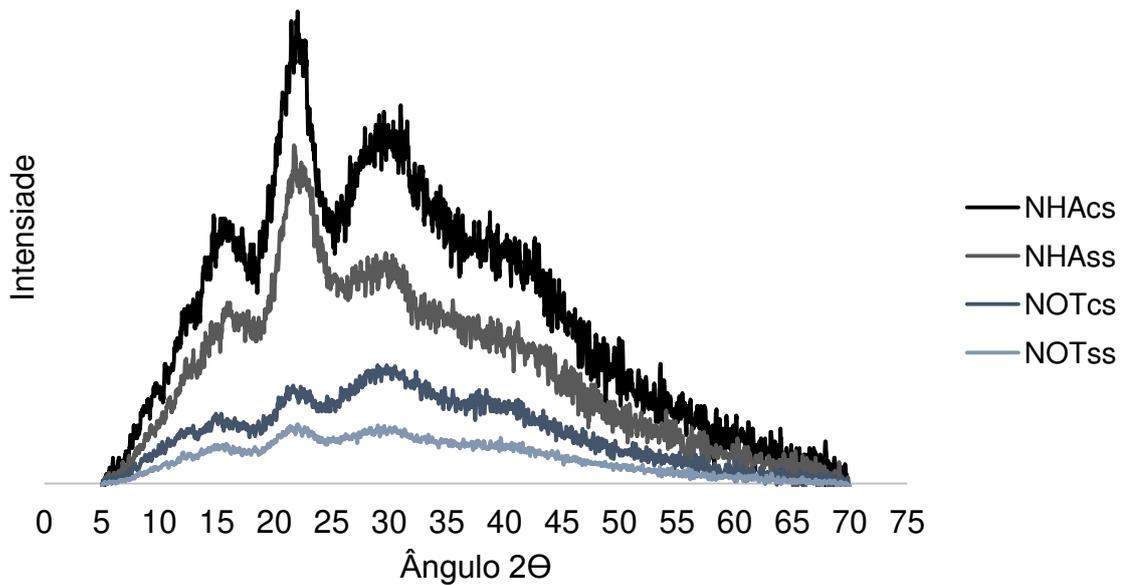


Figura 24 - Difratogramas de Raios-X das nanofibras de celulose

Na Tabela 8 estão apresentados os índices de cristalinidade obtidos para as nanofibras e a razão entre a quantidade de celulose tipo I em relação a do tipo II.

Tabela 8 - Índice de cristalinidade das diferentes nanofibras de celulose e do material pré tratado

Amostra	Índice de cristalinidade (%)	Razão celulose tipo I/II
NHAcs	53,42 ^a	1,39 ^b
NHAcs	53,47 ^a	1,73 ^a
NOTcs	46,67 ^c	1,33 ^c
NOTss	46,82 ^b	1,26 ^d
Pré tratado	45,53 ^d	1,09 ^e

*médias seguidas pela mesma letra na mesma coluna não diferem entre si pelo teste Tukey à 5% de probabilidade

As nanofibras obtidas por hidrólise ácida apresentam maior índice de cristalinidade (~ 53 %) que as nanofibras obtidas por oxidação catalítica (~47 %). A cristalinidade do material após a hidrólise ácida aumentou cerca de 17 %, já depois da oxidação catalítica aumentou apenas 3 %. Esse aumento no índice de cristalinidade foi pequeno devido esse tratamento químico não interferir diretamente nos índices de cristalinidade dos materiais oxidados. Ele apenas transforma as hidroxilas

superficiais em grupos carboxilatos, não interferindo assim, na conformação interna dos cristais de celulose (ISOGAI et al., 2011).

A cristalinidade das nanofibras obtidas por hidrólise ácida foram semelhantes as encontradas por Khawas e Deka (2016), que encontraram índices de cristalinidade 30,5 a 63,64 % para nanofibras de celulose extraídas de casca de banana e inferior ao encontrado por Qazanfarzadeh e Kadivar (2016) de 62,2 % para nanofibras de celulose de casca de aveia. Essas diferenças ocorreram devido aos parâmetros de processo usados na hidrólise ácida, como tempo, temperatura e tipo do ácido e o tipo da matéria prima.

As nanofibras isoladas por oxidação catalítica apresentaram índices de cristalinidade (~ 47 %) menores que os obtidos por Benhamou et al. (2014), os quais encontraram índices de 58 a 72 % para nanofibras de rachis de palmeiras.

Após o processo de sonicação, não foram evidenciadas grandes diferenças nos índices de cristalinidade entre as nanofibras isoladas com e sem a sonicação. Demonstrando assim, que este tratamento apresentou pouco efeito sobre as regiões cristalinas das nanofibras de celulose. Comportamento semelhante também foi observado no estudo de Chen et al. (2011). Porém, Khawas e Deka (2016) observaram que o índice de cristalinidade aumentou cerca de 145 % após o processo de sonicação de 400 W por 30 min. Essas diferenças ocorrem devido às diferenças na potência, no tempo de processo e também nas estruturas e na composição dos materiais.

Foram realizadas estimativas da quantidade de celulose tipo I em relação a de tipo II para as nanofibras. Essa razão variou de 1,26 a 1,73 (Tabela 8). Como os valores obtidos são maiores que um, pode-se observar que há mais celulose do tipo I que do tipo II em todas as nanofibras. Devido as nanofibras de celulose serem utilizadas para melhorar as propriedades mecânicas de nanocompósitos, são necessárias maiores quantidades de celulose do tipo I, já que esse tipo de celulose é a que apresenta as melhores propriedades mecânicas (MANDAL e CHAKRABARTY, 2011). Assim, os tratamentos utilizados neste estudo garantiram que as nanofibras produzidas apresentassem características

favoráveis para a sua utilização como material de reforço em nanocompósitos.

5.3.4 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) das nanofibras de celulose

Como uma forma de avaliar as composições químicas que foram obtidas com a hidrólise ácida e com a oxidação catalítica, as nanofibras de celulose foram submetidas a espectroscopia de absorção na região do infravermelho. Os espectros obtidos para as amostras se encontram na Figura 25.

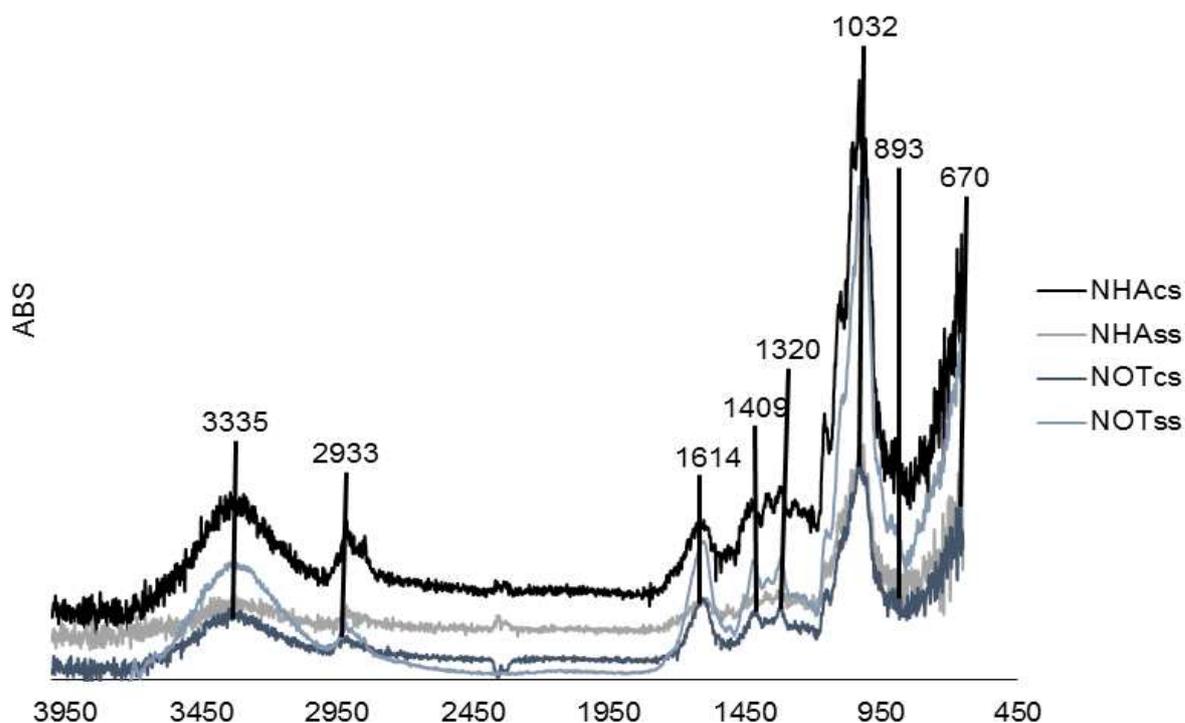


Figura 25 - Espectro de absorção na região do infravermelho das nanofibras de celulose obtidas

Os espectros de FTIR obtidos para as nanofibras de celulose deste estudo exibiram uma larga banda na região de 3500 cm^{-1} a 3200 cm^{-1} que corresponde a livre vibração dos alongamentos O-H dos grupos OH das moléculas de celulose. Além disso, os espectros de todas as amostras apresentaram a característica de estiramento C-H em torno de 2933 cm^{-1} . Essa banda é característica da hemicelulose e também da celulose (KHALIL et al., 2001).

O pico de absorção de FTIR em 1430 cm^{-1} corresponde a vibração das ligações CH_2 , atribuídos à "banda cristalinidade" da celulose. Já a banda a 893 cm^{-1} é atribuída à vibração de alongamento C-O-C das ligações glicosídicas β -(1 \rightarrow 4) da celulose, que é considerada como uma "banda amorfa" (SHANKAR e RHIM, 2016). Pode-se perceber que todas as nanofibras apresentaram picos nessas bandas, demonstrando que elas apresentam celulosas nas formas amorfas e cristalinas.

Picos em 2464 cm^{-1} , 1509 cm^{-1} e 1601 cm^{-1} são característicos da existência de anéis aromáticos e ligações C-H nas amostras, indicando a presença de lignina (LIU et al., 2008). Como as nanofibras deste estudo apresentaram dois picos próximos a estes, em 1614 cm^{-1} e 1409 cm^{-1} , demonstrou que os processos utilizados não foram suficientes para a remoção de todas as frações de lignina existentes.

Picos localizados em 1032 cm^{-1} estão associados com o alongamento C-O, que é característico da presença de celulose. Todas as nanofibras desse estudo apresentaram este pico com intensidades diferentes. Isto ocorreu devido às variações no teor de celulose de cada amostra (RAMBABUA, 2015).

5.3.5 Espectroscopia Eletrônica de Raios-X (XPS) das nanofibras de celulose

Afim de quantificar os elementos químicos e o estado dos carbonos presentes nas superfícies das nanofibras de celulose, estas foram submetidas à Espectroscopia Eletrônica de Raios-X (XPS). A quantificação dos átomos de carbonos em diferentes estados, foi determinada a partir de carbono C1s de alta resolução, usando o pico-encaixe em quatro componentes gaussianos.

Na Tabela 9 estão apresentadas as composições elementares das superfícies das nanofibras de celulose deste estudo, que foram obtidos pelos espectros de levantamento XPS, em comparação a composição da celulose pura.

Tabela 9 - Elementos químicos presentes na superfície das nanofibras de celulose em comparação a celulose teórica

Amostra	Composição da superfície (%)										
	O	C	Si ₂	Al ₂	N ₁	Na ₁	Ca ₂	K ₂	S ₂	Cl ₂	O/C
NHAcS	29,20 ± 1,4 ^b	67,66 ± 0,9 ^a	1,13 ± 0,4 ^a	-	1,23 ± 0,3 ^a	-	-	0,15 ± 0,2 ^a	0,36 ± 0,5 ^b	-	0,43 ± 0,0 ^c
NHAss	31,72 ± 1,6 ^b	62,62 ± 1,9 ^{ab}	1,07 ± 0,2 ^a	-	0,84 ± 0,7 ^a	-	-	1,12 ± 0,6 ^a	0,58 ± 0,3 ^a	-	0,51 ± 0,0 ^{bc}
NOTcs	30,49 ± 0,9 ^b	63,11 ± 0,9 ^{ab}	1,79 ± 0,3 ^a	1,73 ± 0,4 ^a	1,44 ± 0,2 ^a	0,82 ± 0,2 ^a	0,23 ± 0,2 ^a	-	-	0,25 ± 0,2 ^a	0,48 ± 0,0 ^{bc}
NOTss	32,49 ± 1,4 ^b	60,01 ± 1,4 ^{bc}	2,42 ± 0,5 ^a	2,41 ± 0,4 ^a	1,58 ± 0,1 ^a	0,58 ± 0,1 ^a	0,26 ± 0,2 ^a	-	-	0,23 ± 0,8 ^a	0,54 ± 0,0 ^b
Celulose pura*	45,5 ^a	54,5 ^c	-	-	-	-	-	-	-	-	0,83 ^a

*Buchert et al. (2001).

Médias seguidas pela mesma letra na mesma coluna não diferem entre si pelo teste Tukey à 5% de probabilidade

Na Tabela 9 pode-se observar que na superfície das nanofibras há elementos diferentes do que existem na superfície da celulose pura. Nas nanofibras que foram obtidas pela hidrólise ácida, os elementos existentes que não são encontrados na celulose pura são o silício, nitrogênio, potássio e enxofre. O Enxofre encontrado é dos grupos sulfatos que são introduzidos na superfície das fibras durante este processo. Já o potássio pode ser proveniente da utilização de KOH (5%) para o ajuste do pH para a neutralidade, após a hidrólise.

Nas nanofibras obtidas pela oxidação catalítica, além do silício e do nitrogênio que também foram encontrados para as nanofibras de hidrólise ácida, foram observadas certas porções de alumínio, cálcio, sódio e cloro. O teor de sódio encontrado pode ser proveniente dos carboxilatos de sódio que são formados na oxidação catalítica (ISOGAI et al., 2011) e o teor de cloro pode ser proveniente do hipoclorito de sódio usado da oxidação ou do ácido clorídrico utilizado para o ajuste do pH. O alumínio encontrado pode ter sido dos utensílios utilizados ou proveniente do próprio solo (SALVADOR et al., 2000).

Os outros elementos obtidos como nitrogênio, silício e o cálcio são provenientes da matéria prima, pois são elementos que estão presentes na casca de mandioca (FERREIRA et al., 2008; REIS et al., 2007).

Em relação a razão de O/C todas as nanofibras apresentaram valores mais baixos que a celulose pura. Lu et al. (2008) encontraram valor de 0,7 para a razão de O/C para microfibrilas de celulose (MFC) pura comercial. Estes autores após tratarem as microfibrilas com diferentes reagentes observaram que a relação O/C diminuiu de 0,7 para 0,4 e 0,6, respectivamente, com o tratamento de silano devido à ligação de 3-aminopropiltriétoxisilano (APS) e 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPS). Com isso foi possível observar que a modificação da superfície de nanocelulose altera a relação de O/C. Foram observados que com a sonificação essa razão teve uma diminuição no valor de 18,6 % para as nanofibras obtidas por hidrólise ácida e 12,5 % para nanofibras obtidas por oxidação catalítica, porém essas reduções não foram estatisticamente significativas.

O pico C1s de alta resolução no espectro XPS das nanofibras fornece informações sobre o estado químico dos carbonos. A energia de ligação do carbono 1s depende do número de ligações entre o carbono e o oxigênio. Os estados do carbono são obtidos a partir quatro diferentes picos: C1 que é originário de carbonos ligados apenas a outros átomos de carbono ou hidrogênio e os picos C2, C3 e C4 que originam de átomos de carbono com um, dois (ou um duplo) e três ligações de oxigênio, respectivamente (STENSTAD et al., 2008).

As quantidades relativas dos carbonos ligados diferentemente baseados nos picos de alta resolução C 1s para as nanofibras deste estudo se encontram na Tabela 10.

Tabela 10 - Quantidades relativas dos carbonos com diferentes ligações das nanofibras determinados a partir de carbono C1s de alta resolução

Amostras	Composição dos carbonos (%)			
	C-C	C-O	O-C-O	O=C-O
NHAcS	55 ± 7,4 ^a	37 ± 7,4 ^b	7,7 ± 0,9 ^b	0,7 ± 0,2 ^{ab}
NHAss	51 ± 1,9 ^a	40 ± 2,2 ^b	8,3 ± 0,9 ^b	0,5 ± 0,3 ^b
NOTcs	54 ± 5,0 ^a	37 ± 3,2 ^b	8,0 ± 2,2 ^b	0,9 ± 0,3 ^{ab}
NOTss	54 ± 3,7 ^a	36 ± 3,0 ^b	9,2 ± 0,6 ^b	1,0 ± 0,8 ^a
Celulose pura	0 ^b	83 ^a	17 ^a	-

*médias seguidas pela mesma letra na mesma coluna não diferem entre si pelo teste Tukey à 5% de probabilidade

Pode-se observar que as nanofibras deste estudo apresentaram grandes quantidades de ligações C-C. Essa composição dos carbonos pode ser devido à presença de lignina nas amostras, sendo que a celulose pura não apresenta carbonos não ligados a oxigênio (JOHANSSON, 2002) ou devido à presença de outros grupos químicos, pois conforme Lu et al. (2008) o pico C1s das MFC que era de 14,2 % aumentou para 52,8 % após o tratamento das MFC com 3-aminopropyltriethoxysilane (APS), devido a presença dos grupos propilo em APS. Estes autores também encontraram intensidade de 69,2 % e 16,6 % para o pico C2s (C-O) e C3s (O-C-O) para a MFC pura e esses valores diminuíram para 37,1 % e 10,1

% para o C2s e C3s, respectivamente com o tratamento químico com APS. Isso demonstrou que a presença de certos grupos químicos no reagente pode favorecer a formação de ligações de hidrogênio com os grupos OH da celulose, fazendo com que os valores de C2s e C3s diminuam. As intensidades dos picos para o C2s e C3s das nanofibras de celulose da casca de mandioca foram próximas às encontradas por esse autor após o tratamento químico, demonstrando que os valores encontrados podem ser derivados da hidrólise ácida e da oxidação catalítica. Fenômeno semelhante de aumento das porções dos carbonos C1s e C4s e diminuição das frações C2s e C3s para microfibrilas de celulose após tratamento químico com metacrilato de glicidilo também foram encontrados por Stenstad et al. (2008).

Na Tabela 10 também pode-se observar que as nanofibras obtidas por oxidação catalítica apresentaram maiores quantidades de grupos carboxílicos que as nanofibras obtidas por hidrólise ácida, porém essa diferença encontrada não foi estatisticamente significativa. Isso pode ter ocorrido devido a oxidação com TEMPO e NaClO, que além de formar os grupos carboxílicos na superfície das nanofibras, também provocou a eliminação de materiais que cobrem as fibras nativas que não foram totalmente removidos no pré tratamento. Este processo de eliminação é mais rápido do que a oxidação, que é bastante lenta (FRAS et al., 2005). Na Figura 26 pode-se observar visualmente que a oxidação catalítica removeu certas porções da lignina ainda existentes no material, pois a coloração das nanofibras obtidas por este método são mais claras que as nanofibras obtidas por hidrólise ácida e o material pré tratado.



Figura 26 - Aparência das suspensões aquosas com: a) material pré tratado; b) nanofibras de celulose via oxidação catalítica; c) nanofibras de celulose via hidrólise ácida

5.3.6 Cinética da oxidação catalítica

Durante a produção das nanofibras via oxidação catalítica foi necessário adicionar NaOH (0,5 M) para neutralizar os ácidos carboxílicos resultantes da oxidação. A partir disso, é possível acompanhar a cinética de oxidação (ZANON, 2016), ou seja, o volume de NaOH gasto por tempo durante o processo de oxidação. A cinética obtida para esse processo é apresentada na Figura 27. Esta figura ilustra claramente que até 22 minutos de reação teve um aumento contínuo do consumo de NaOH. Após esse tempo o consumo de NaOH passou a ser aproximadamente constante.

A fim de comparar a reatividade oxidativa de cada componente das fibras de folhas de palmeira, Sbbiai et al. (2011) extraíram celulose, hemiceluloses e lignina deste material e submetem estes materiais extraídos e as fibras de folhas de palmeira ao processo de oxidação com catalisador TEMPO. Os dados cinéticos obtidos por esses autores para celulose, lignina e as fibras de folha de palmeira estão apresentados na Figura 28.

Nas Figuras 27 e 28 pode-se perceber que as nanofibras de celulose deste estudo reagiram muito mais rápido que a celulose utilizada por Sbbiai et al. (2011). Enquanto a celulose desses autores demorou pelo

menos 50 minutos para consumir 1 ml de NaOH (0,5 M) as nanofibras de celulose deste estudo consumiram este mesmo volume em apenas 6 minutos.

A razão para as diferentes reatividades na oxidação deve-se em grande parte a composição química dos materiais pois a celulose, por apresentar uma natureza cristalina, dificulta o acesso aos grupos hidroxilo na superfície dos cristais de celulose. Em contraste, a lignina e a hemicelulose, que são amorfos, reagem mais rapidamente (SBBIAI et al., 2011). Sabe-se que o material pré tratado da farinha de casca de mandioca utilizado na oxidação apresentava 58,57 % de celulose, 32,04 % de lignina e 6,6 % de hemicelulose (Tabela 5), por isso foi determinada uma oxidação mais rápida que a estudada pelo autor citado acima.

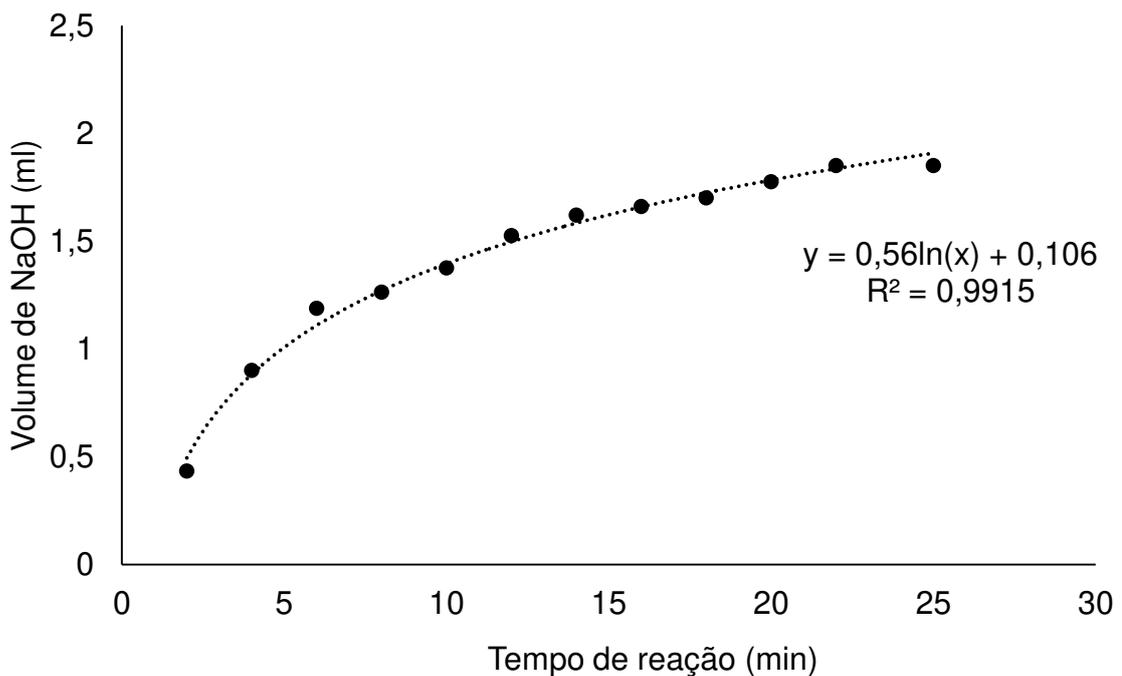


Figura 27 - Cinética de oxidação catalítica

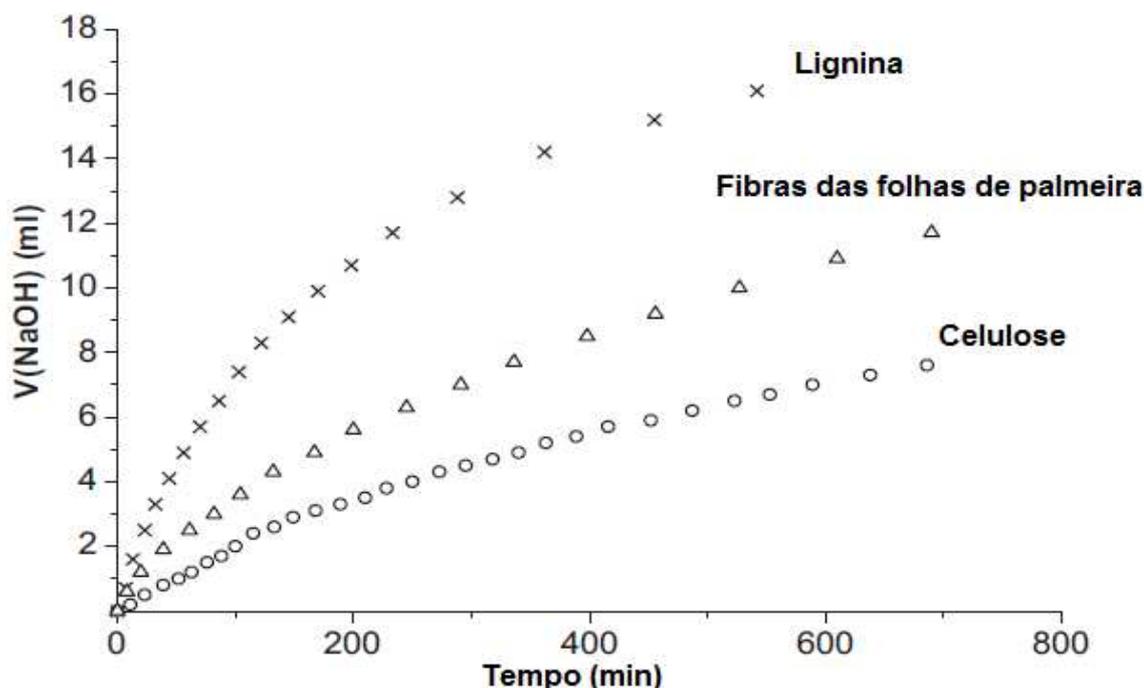


Figura 28 - Curvas da cinética da oxidação com sistema TEMPO/NaBr/NaClO das fibras de folha de palmeira, celulose e lignina obtidas por Sbbiai et al. (2011)

5.3.7 Rendimentos dos processos de obtenção das nanofibras de celulose

Os rendimentos dos isolamentos das nanofibras de celulose por hidrólise ácida e oxidação catalítica (Tabela 11) foram calculados em base de massa seca do material pré tratado utilizado e da massa seca obtida após a etapa de sonificação.

Tabela 11 - Rendimentos dos processos de obtenção de nanofibras de celulose

Método	Rendimento (%)
NHAcS	47 ± 1,8 ^b
NOTcs	93 ± 3,6 ^a

*médias seguidas pela mesma letra na mesma coluna não diferem entre si pelo teste t à 5% de probabilidade

Pode-se perceber que no processo de oxidação catalítica o rendimento da obtenção das nanofibras é cerca de 97 % maior que o rendimento do método de hidrólise ácida. Esses rendimentos foram obtidos a partir da massa seca final e inicial, assim, a diferença nos rendimentos dos processos pode ter ocorrido devido uma grande fração das nanofibras obtidas por hidrólise ácida ter ficado no sobrenadante, já que a hidrólise ácida produziu nanofibras de celulose mais dispersas que

a oxidação catalítica (Figuras 22 e 23). Com as sucessivas lavagens após os processos de obtenção, as frações de nanofibras existentes nos sobrenadantes foram perdidas, causando as diferenças nos rendimentos. O menor rendimento encontrado para as nanofibras produzidas por hidrólise ácida pode também ser devido a hidrólise ácida ter removido mais porções amorfas que a oxidação catalítica, pois o índice de cristalinidade das nanofibras obtidas por hidrólise ácida (~53 %) foi maior que o índice de cristalinidade obtido para as nanofibras da oxidação catalítica (~47 %).

O rendimento das nanofibras obtidas por hidrólise ácida foi de 47,2 %, rendimento muito menor ao encontrado por Leite (2017) (~ 68,1 %) para a produção de nanofibras de celulose por hidrólise ácida da casca de mandioca. Essa diferença nos rendimentos pode ser explicada devido a perdas no processo durante as sucessivas lavagens, contato do probe com a amostra no processo de sonificação ou maior remoção dos componentes amorfos.

Para as nanofibras obtidas por oxidação catalítica o rendimento encontrado foi de 93,18 %. Esse rendimento foi maior aos obtidos por Zanon (2016), rendimento de 51,2 % a 77,8 %, para nanofibras de celulose obtidas por esse processo a partir de folha de bananeira. Bettaieb et al., (2015) extraiu nanofibras de celulose de folha de erva marinha (*Posidonia oceânica*) e obteve rendimento de 70 % utilizando a mesma concentração NaClO que deste estudo. Essas diferenças nos rendimentos podem ter ocorrido devido às diferenças na estrutura química dos materiais e nos tempos de reação, pois Zanon (2016) utilizou tempos de oxidação de 5 a 10 horas e Bettaieb et al., (2015) próximo a duas horas.

5.4 COMPORTAMENTO REOLÓGICO DAS SUSPENSÕES AQUOSAS DE NANOFIBRAS DE CELULOSE NO REGIME DE VISCOELASTICIDADE LINEAR

5.4.1 Determinação do intervalo de viscoelasticidade linear

Para que os espectros mecânicos fossem obtidos dentro da região de linearidade, as diferentes amostras de nanofibras de celulose

foram submetidas a varreduras de deformação. As Figuras 29 a 32 apresentam as varreduras de deformação para as amostras com concentração de 1,4 % (m/m) de nanofibras, afim de exemplificar como foram feitas estas determinações da região linear. Nestas figuras pode-se perceber que o intervalo de viscoelasticidade linear de quase todas as amostras, exceto as nanofibras obtidas por oxidação sem sonificação, estão localizadas próximo a 1 %, logo após essa deformação o módulo de armazenamento passa a decrescer. Por isso, os ensaios de varredura de frequência foram realizados com deformações inferiores a 1 %. As varreduras de deformação para as suspensões de celulose com outras concentrações encontram-se no Apêndice 2.

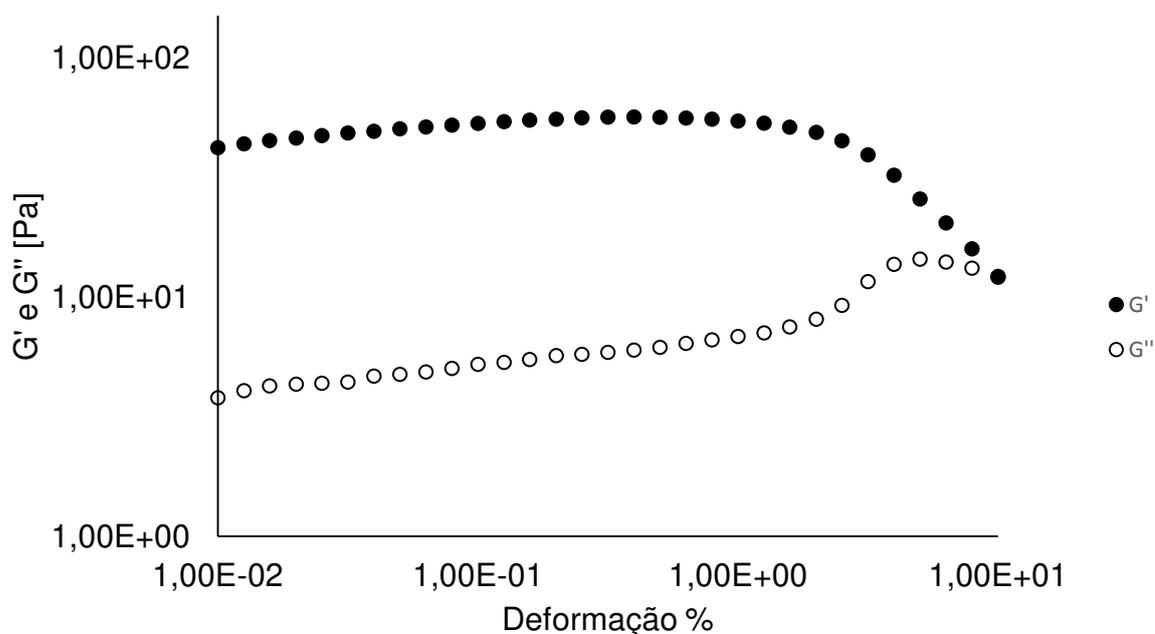


Figura 29 - Curvas de varredura de deformação da suspensão aquosa com 1,4 % (m/m) de nanofibras de celulose obtidas por hidrólise ácida e sonicação a 25 °C

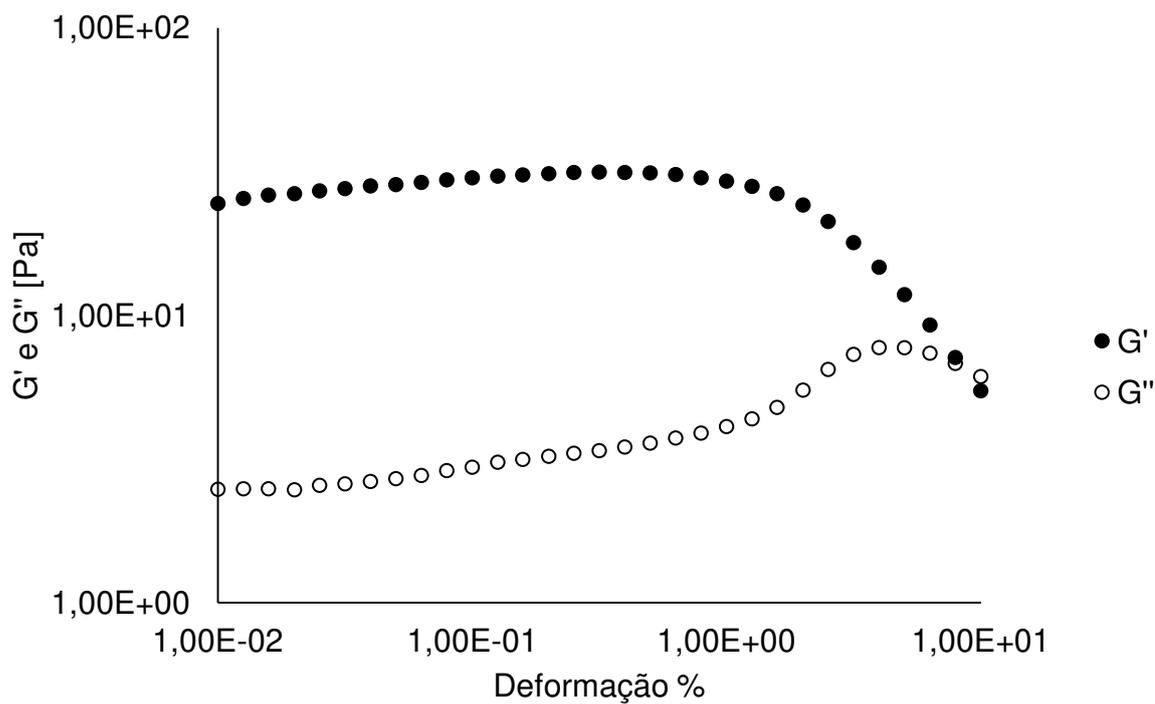


Figura 30 - Curvas de varredura de deformação da suspensão aquosa com 1,4 % (m/m) de nanofibras de celulose obtidas por hidrólise ácida sem sonicação a 25 °C

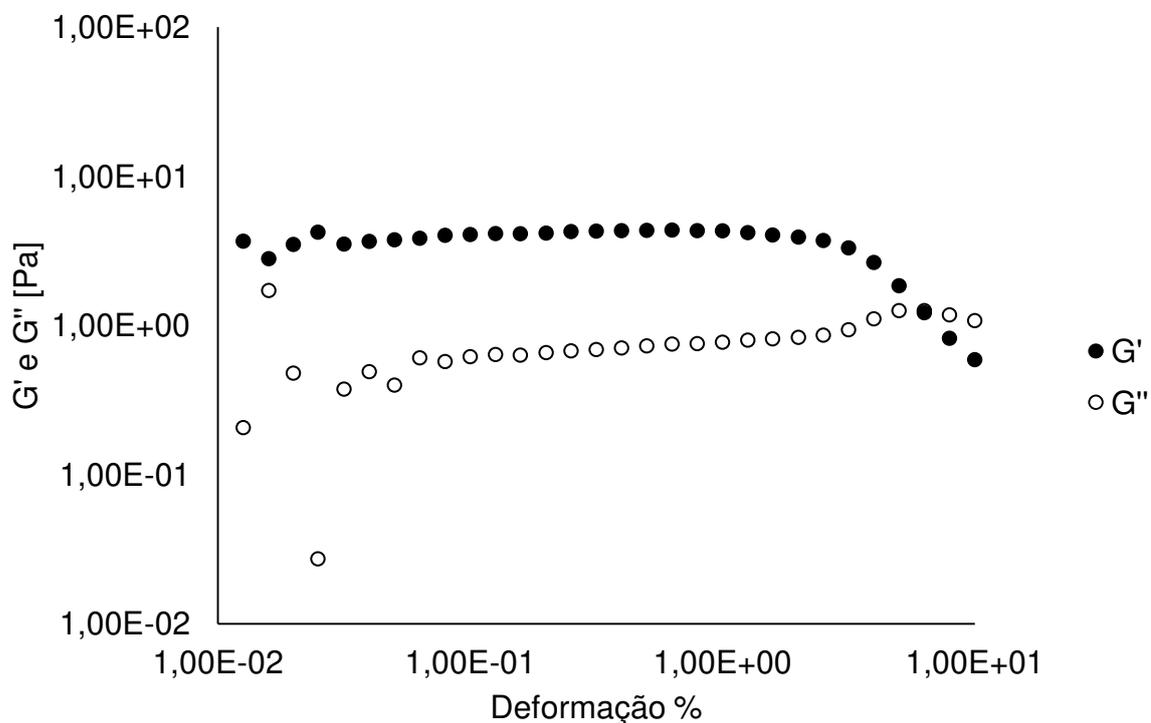


Figura 31 - Curvas de varredura de deformação da suspensão aquosa com 1,4 % (m/m) de nanofibras de celulose obtidas por oxidação catalítica e sonicação a 25 °C

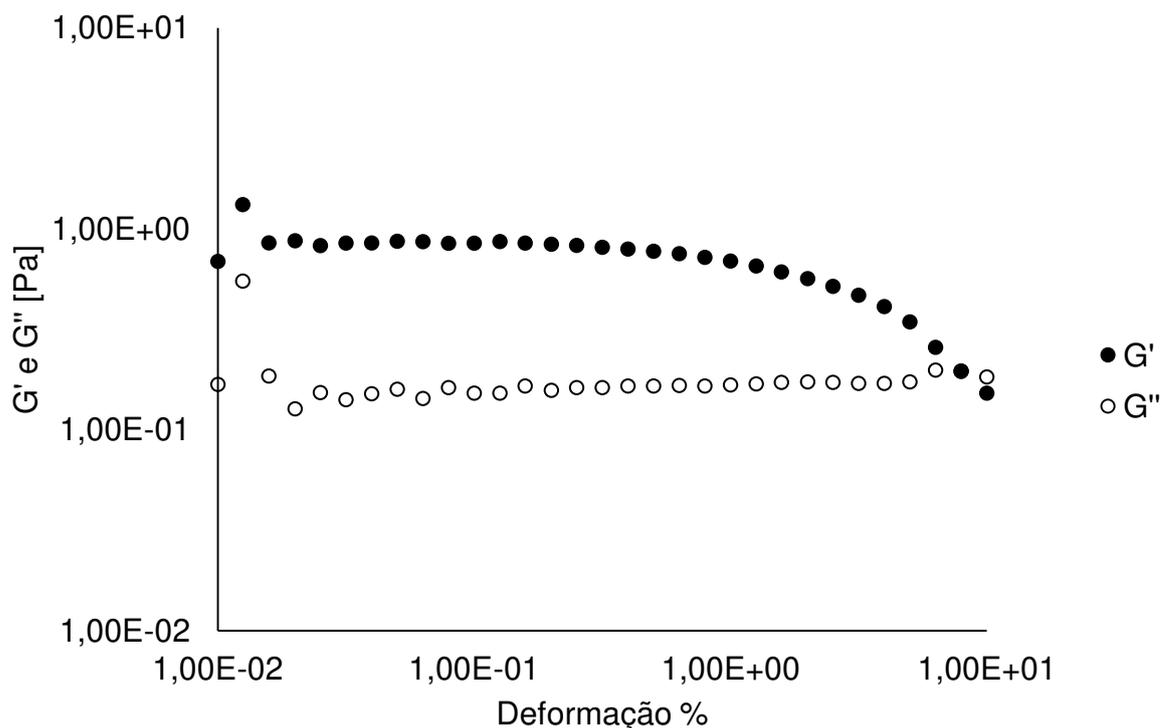


Figura 32 - Curvas de varredura de deformação da suspensão aquosa com 1,4 % (m/m) de nanofibras de celulose obtidas por oxidação catalítica sem sonicação a 25 °C

5.4.2 Efeito da concentração de nanofibras de celulose no comportamento reológico

Afim de estudar o efeito que pequenas variações nas concentrações de nanofibras de celulose causam no comportamento reológico das suspensões aquosas, foram analisados os comportamentos de três suspensões aquosas com diferentes concentrações (1,0 %, 1,4 % e 1,8 % m/m) de nanofibras obtidas pelos diferentes métodos. Nas Figuras 33 a 36 estão apresentados os espectros mecânicos dessas suspensões.

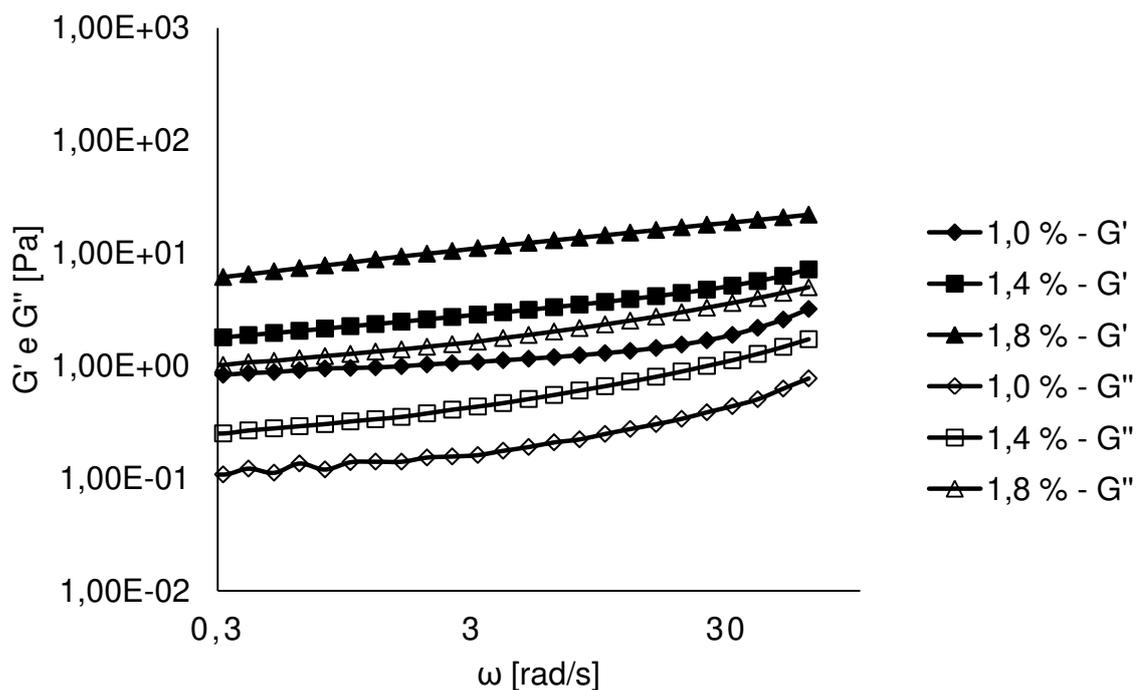


Figura 33 - Módulos de armazenamento e dissipação de energia em relação a frequência angular das nanofibras de celulose em diferentes concentrações obtidas por oxidação catalítica com sonicação

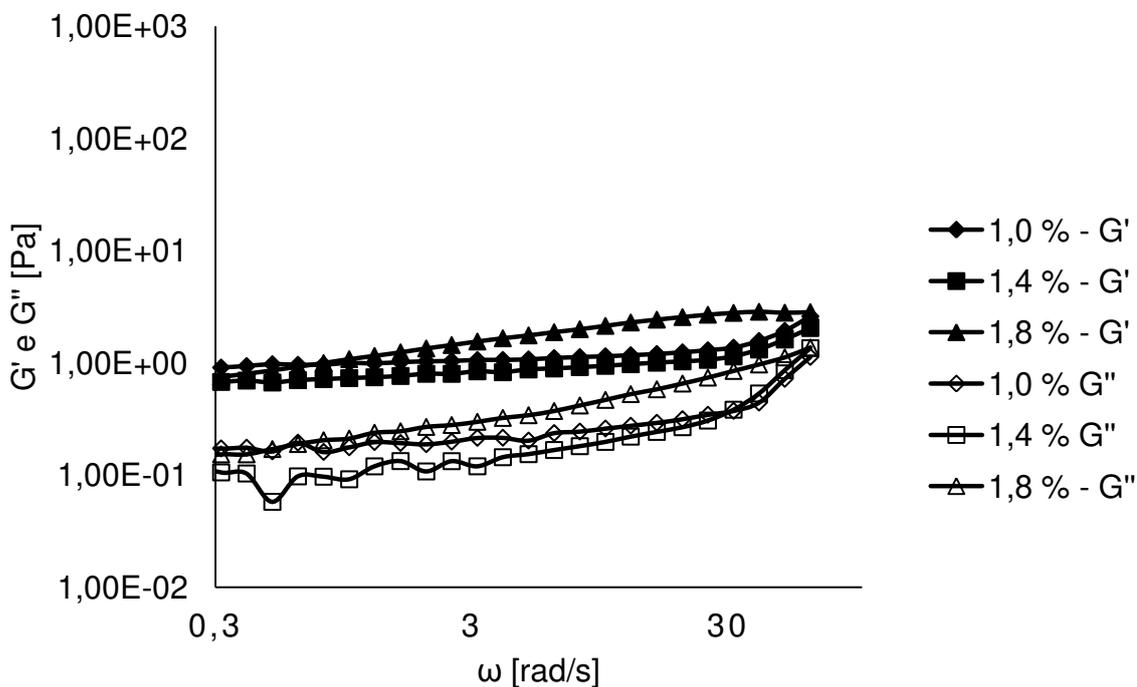


Figura 34 - Módulos de armazenamento e dissipação de energia em relação a frequência angular das nanofibras de celulose em diferentes concentrações obtidas por oxidação catalítica sem sonicação

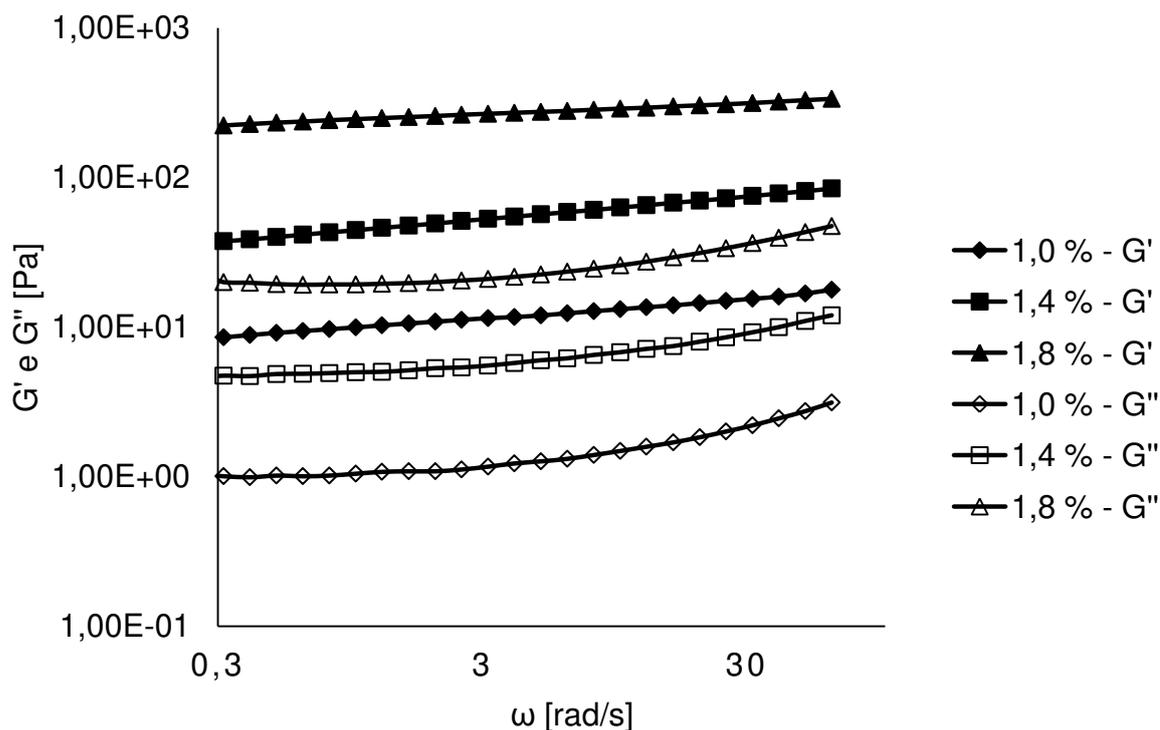


Figura 35 - Módulos de armazenamento e dissipação de energia em relação a frequência angular das nanofibras de celulose em diferentes concentrações obtidas por hidrólise ácida com sonicação

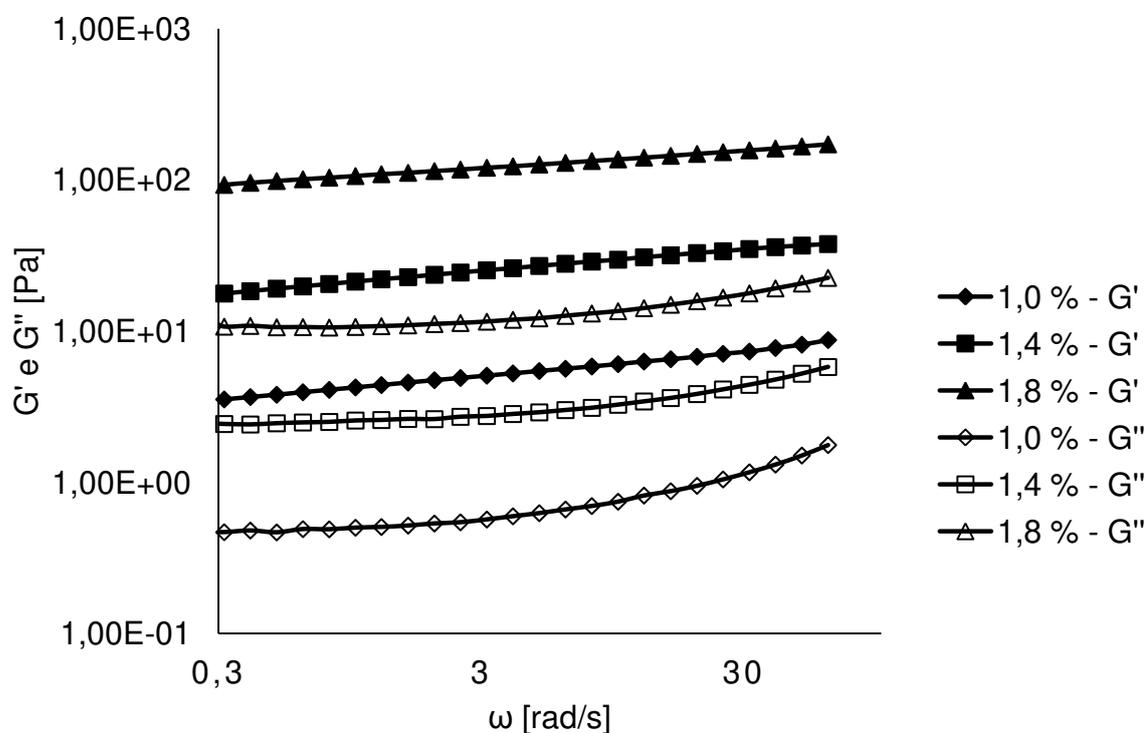


Figura 36 - Módulos de armazenamento e dissipação de energia em relação a frequência angular das nanofibras de celulose em diferentes concentrações obtidas por hidrólise ácida sem sonicação

A partir dos espectros mecânicos apresentados nas Figuras 33, 34, 35 e 36 verificou-se que G' e G'' foram relativamente independente da frequência angular em quase todas as concentrações investigadas, apenas as nanofibras obtidas por oxidação catalítica sem sonicação não apresentaram esse comportamento. Nos fluidos viscosos os módulos de dissipação e de armazenamento de energia tem dependência com a frequência angular, isto é, $G' \propto \omega^2$ e $G'' \propto \omega^1$ fazendo com que $G' < G''$, enquanto que um gel ideal se comporta de forma elástica e $G' \propto \omega^0$, ou seja, o módulo de armazenamento é independente da frequência, fazendo com que $G' > G''$ (PÄÄKKÖ, et al., 2007). Apesar de as nanofibras obtidas por oxidação catalíticas sem sonicação não terem apresentado G' e G'' independentes da frequência angular em todas as concentrações, os módulos de armazenamento de energia foram maiores que os de dissipação de energia. Sendo assim, todas as nanofibras obtidas pelos diferentes métodos, até nas menores concentrações de nanofibras estudadas (1 % m/m), apresentaram comportamento de gel.

Com o aumento da concentração das nanofibras, os módulos de armazenamento e de dissipação de energia também aumentaram. Isso ocorreu porque as nanofibras apresentaram grande relação de aspecto (L/D). Assim, mesmo em baixas concentrações ($\sim 0,1$ % m/m) elas facilmente formam estruturas de rede emaranhada/entrelaçada, conseguindo apresentar comportamento *gel-like* (PÄÄKKÖ et al., 2007). Com o aumento da concentração de nanofibras de celulose ocorre um aumento progressivo na força das estruturas de rede, causando aumento do G' e G'' (LASSEUGUETTE et al., 2008; NECHYPORCHUK et al., 2016).

O único tratamento que não apresentou um aumento progressivo na força de gel, como encontrado na maioria dos tratamentos, foi o da oxidação catalítica sem sonicação. Isso pode ter ocorrido devido este tratamento ter apresentado nanofibras em forma de maços (22 - d), além das nanofibras em forma de rede (23-d), o que causou uma grande diferença na força de gel das suspensões, em relações às suspensões que apresentam mais nanofibras na forma de redes (23-d).

As tangentes dos ângulos de fases em relação a frequência obtidos para as diferentes nanofibras de celulose em diferentes

concentrações e para os diversos tratamentos são apresentados nas Figuras 37 a 40.

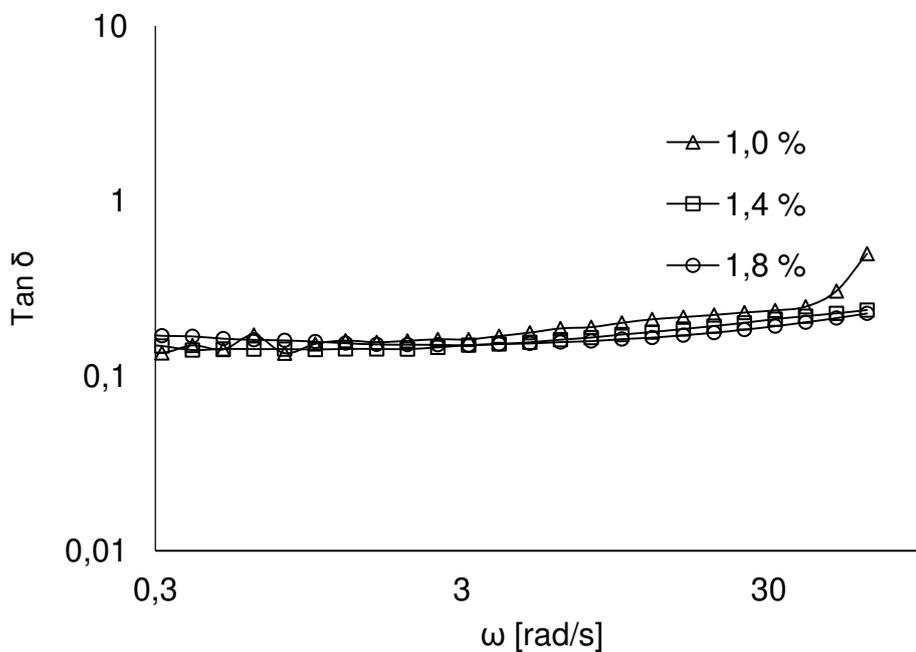


Figura 37 - Tangente do ângulo de fase ($\tan \delta$) em função da frequência das nanofibras de celulose em diferentes concentrações obtidas por oxidação catalítica com sonicação

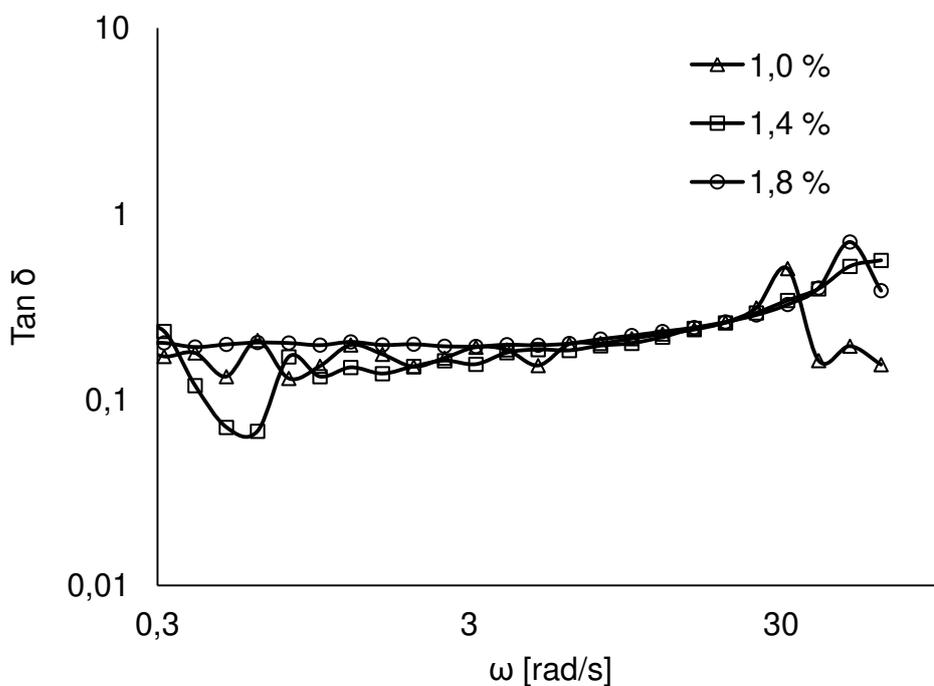


Figura 38 - Tangente do ângulo de fase ($\tan \delta$) em função da frequência das nanofibras de celulose em diferentes concentrações obtidas por oxidação catalítica sem sonicação

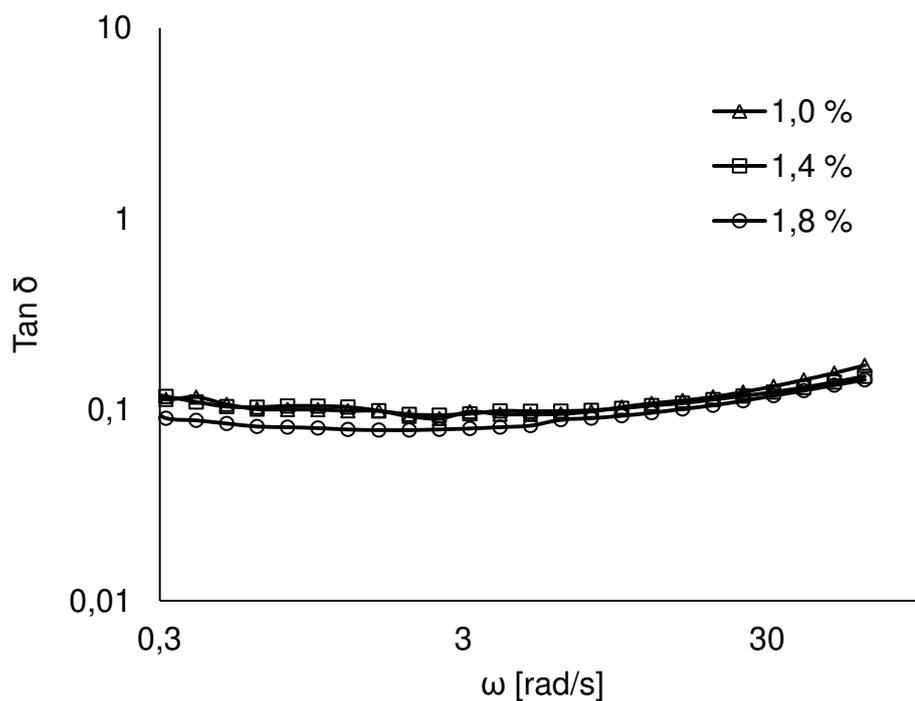


Figura 39 - Tangente do ângulo de fase ($\tan \delta$) em função da frequência das nanofibras de celulose em diferentes concentrações obtidas por hidrólise ácida com sonicação

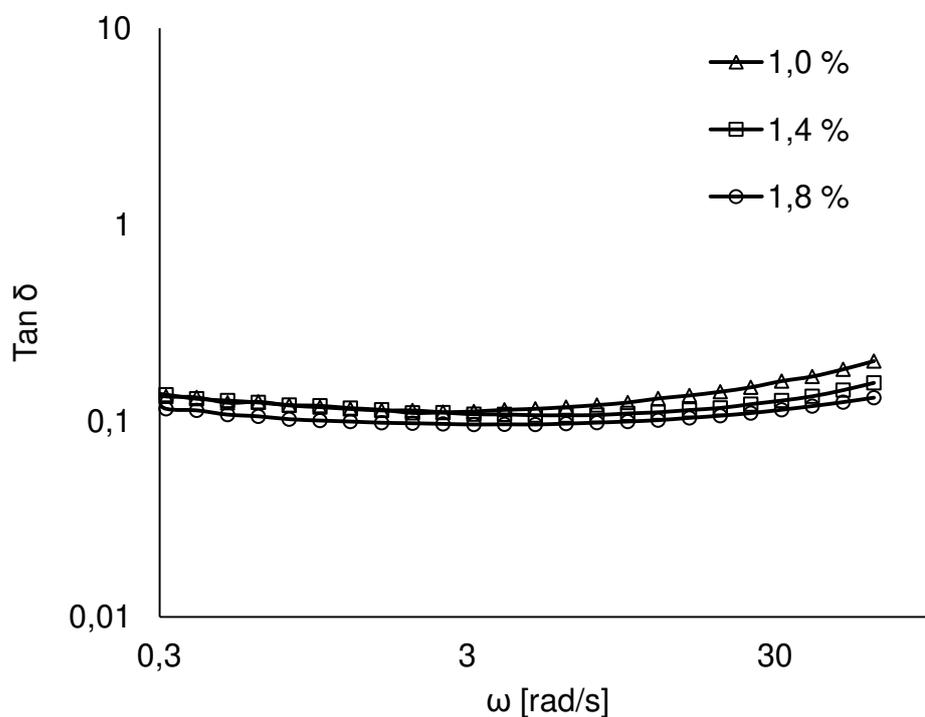


Figura 40 - Tangente do ângulo de fase ($\tan \delta$) em função da frequência das nanofibras de celulose em diferentes concentrações obtidas por hidrólise ácida sem sonicação

Os comportamentos viscoelásticos das suspensões de nanofibras em diferentes concentrações também foram confirmadas por meio da análise das tangentes dos ângulos de fases em relação a

frequência. Como o fator de perda ($\tan \delta$) é o quociente entre o módulo de dissipação de energia (G'') pelo módulo de armazenamento de energia (G'), pode-se deduzir que quando $\tan \delta$ é superior a 1, o módulo viscoso irá predominar e o fluido terá um comportamento predominante de líquido. Ao contrário, quando $\tan \delta$ for menor que 1, o módulo elástico dominará e o material terá um comportamento dominante de sólido (HOENG et al., 2017).

Para todas as suspensões de nanofibras com diferentes concentrações, os valores de $\tan \delta$ em todas as frequências avaliadas foram próximos a 0,1, demonstrando que as amostras o comportamento predominante foi o elástico. Esse valor foi menor que o encontrado por Pääkkö et al., (2007), próximo a 0,17 nas frequências de 1 a 100 Hz, para nanofibras de celulose extraídas por hidrólise enzimática de polpa de celulose de madeira de pinheiro, em concentrações maiores que 1 % (m/m). Isto demonstra que as nanofibras produzidas pelos diferentes métodos a partir da casca de mandioca são mais elásticas que as obtidas por esses autores.

5.4.3 Diferenças no comportamento reológico das suspensões aquosas das nanofibras de celulose em relação ao método de obtenção

Afim de comparar as diferenças causadas na força de gel das nanofibras de celulose pelos métodos de obtenção, os módulos de armazenamento em função da frequência angular das nanofibras para uma concentração constante de 1,4% (m/m) estão apresentados na Figura 41.

Na Figura 41 pode-se perceber que as nanofibras obtidas pela hidrólise ácida apresentaram os módulos de armazenamento de energia (G') com menor dependência da frequência angular (ω), do que as obtidas por oxidação catalítica.

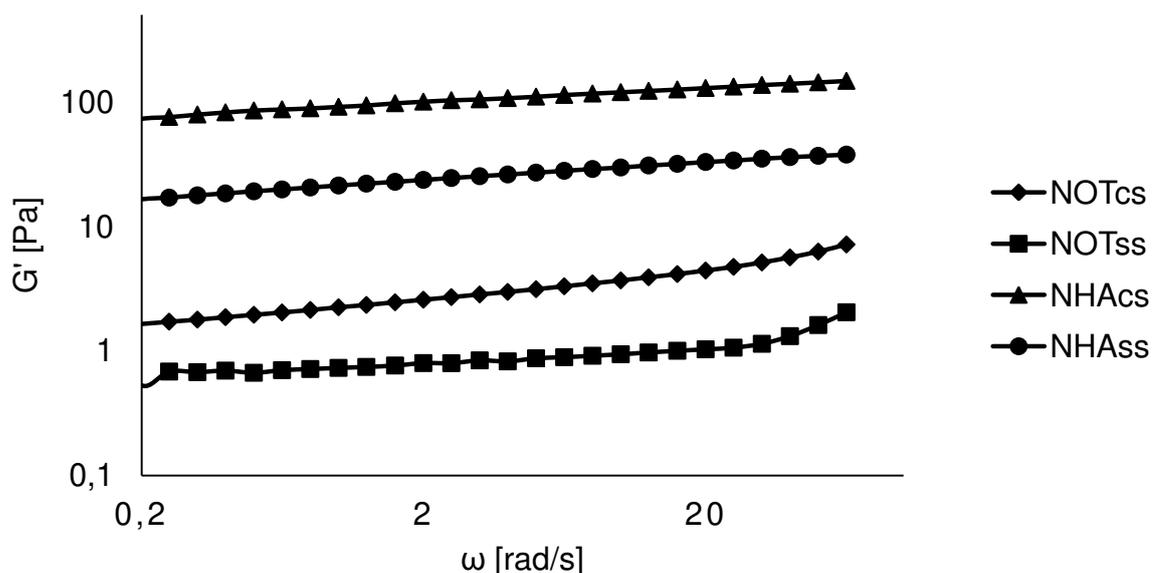


Figura 41 - Módulos de armazenamento e dissipação de energia em relação a frequência angular das suspensões aquosas com 1,4 % de nanofibras de celulose obtidas pelos diferentes métodos

Apesar de todas as nanofibras de celulose obtidas terem apresentado comportamento *gel-like*, há uma clara diferença na força de gel das nanofibras obtidas pelos diferentes tratamentos. As nanofibras isoladas pela hidrólise ácida apresentaram G' bem maiores que as isoladas pela oxidação catalítica. Sabe-se que na hidrólise ácida há introdução de grupos sulfatos na superfície das fibras e na oxidação catalítica são introduzidos grupos carboxílicos. Essas cargas negativas além de desenvolverem forças de repulsão entre as nanofibras, causando uma melhor dispersão, elas imobilizam moléculas de água na vizinhança das fibras, aumentando assim, a caráter elástico das suspensões (BENHAMOU et al., 2014; LI et al., 2015). Sabe-se que o potencial zeta das nanofibras obtidas por hidrólise ácida (-49 mV – Tabela 7) é maior que o das nanofibras obtidas oxidação catalítica (-42 mV – Tabela 7). Consequentemente é possível concluir que as nanofibras obtidas pela hidrólise ácida apresentaram maior força de gel devido essas apresentarem mais cargas elétricas na superfície que as nanofibras obtidas por oxidação catalítica.

Além do método químico de obtenção ter causado diferenças na força de gel, a sonificação também foi responsável pelo aumento dos módulos de armazenamento de energia das nanofibras estudadas. O

comportamento gel-like das nanofibras além de ser causado pelas cargas nas superfícies é também obtido por outro tipo de interação física entre as fibras, que são os entrelaçamentos (Li et al., 2015). Mishra et al., (2012) relata que o tratamento de sonificação causa uma maior fibrilação das nanofibras, e isso pode ser observado na Figura 22. Essa melhor dispersão ou fibrilação causada pelo tratamento ultrassônico aumentou a área superficial, a qual facilitou as interações físicas entre as nanofibras causando os entrelaçamentos, aumentando assim, a força de gel destas.

Na Figura 42 estão apresentadas as tangentes dos ângulos de fase em relação à frequência das nanofibras obtidas pelos diferentes tratamentos. Nesta figura pode-se observar que em baixas frequências de oscilação ($<1 \text{ rad.s}^{-1}$) os valores das tangentes dos ângulos de fase das diferentes nanofibras são próximos. Porém em frequências maiores que 1 rad.s^{-1} as nanofibras obtidas por oxidação catalítica apresentaram um ligeiro aumento das tangentes dos ângulos de fase. Apesar desse ligeiro aumento as tangentes dos ângulos de fase ainda elas ainda se mantiveram abaixo de 1, indicando comportamento mais elástico que viscoso.

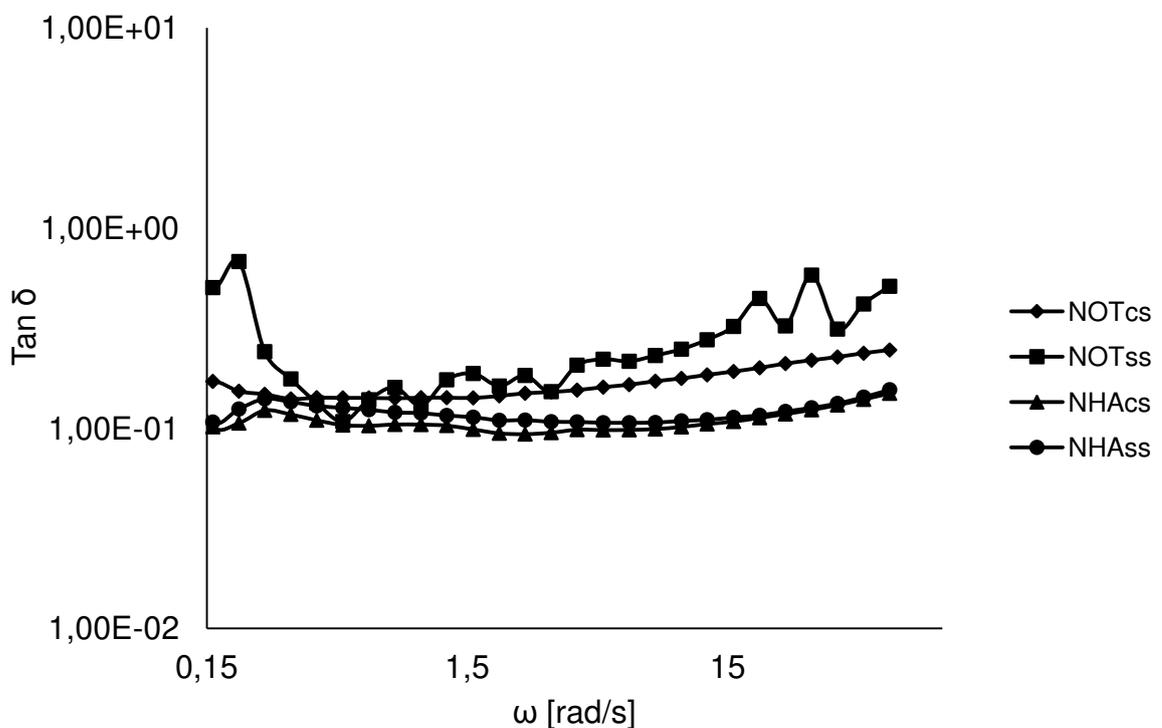


Figura 42 - Tangente do ângulo de fase ($\tan \delta$) em função da frequência das nanofibras de celulose (1,4 %) obtidas por diferentes métodos

5.5 COMPORTAMENTO REOLÓGICO DAS SUSPENSÕES AQUOSAS DE NANOFIBRAS DE CELULOSE NO REGIME NÃO LINEAR

5.5.1 Curvas de escoamento das suspensões aquosas das nanofibras de celulose

Para entender melhor o comportamento reológico das nanofibras de celulose produzidas neste estudo, foram realizados testes reológicos fora da região linear. As diferentes nanofibras em diferentes concentrações foram submetidas ao cisalhamento em taxas de 3 a 300 s⁻¹. As curvas de fluxo obtidas para as diferentes suspensões de nanofibras na concentração de 1,4 % são apresentadas nas Figuras 43 a 46. As outras curvas de fluxo das outras concentrações de nanofibras (1,0 % e 1,8 %) são apresentadas no Apêndice 3.

Nas Figuras 43 e 44 pode-se observar que as suspensões de nanofibras obtidas por hidrólise ácida, com e sem sonificação, apresentaram um *loop* de histerese, indicando que estas amostras apresentam comportamento tixotrópico. Estas amostras em outras concentrações também apresentaram o mesmo comportamento (Apêndice 3). Porém as nanofibras obtidas por oxidação catalítica apresentaram o *loop* de histerese menos evidente, com exceção da concentração 1,8 % (Apêndice 3), onde ele começa a aparecer.

Esse comportamento tixotrópico observado para as nanofibras de hidrólise ácida é comum em amostras que apresentem partículas floculadas ou fibras alinhadas (BARNES, 1997).

As Figuras 47 a 50 estão apresentando as curvas de viscosidade obtidas para as diferentes nanofibras de celulose na concentração de 1,4 % (m/m). As outras curvas obtidas em outras concentrações encontram-se no Apêndice 3. Nessas figuras pode-se observar que as viscosidades das nanofibras obtidas por hidrólise ácida diminuíram em taxas de cisalhamento <10 s⁻¹, comportamento *shear thinning*. Já em taxas de cisalhamento entre 10 s⁻¹ e 25 s⁻¹, as viscosidades passaram a ser constante, formando platôs Newtonianos e acima dessas taxas as viscosidades voltaram a diminuir (*shear thinning*). Porém as nanofibras

obtidas por oxidação catalítica apresentaram apenas o comportamento *shear thinning* ao longo das taxas de cisalhamento utilizadas.

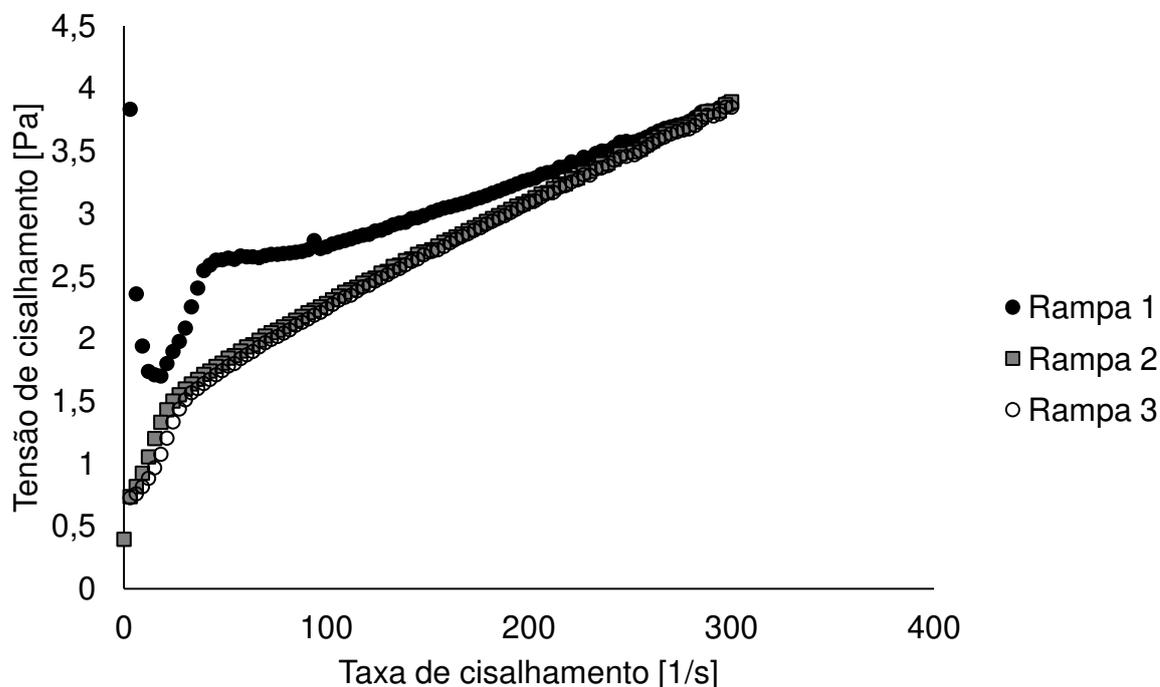


Figura 43 - Curvas de escoamento da suspensão aquosa com 1,4 % (m/m) de nanofibras de celulose obtida por hidrólise ácida e sonicação

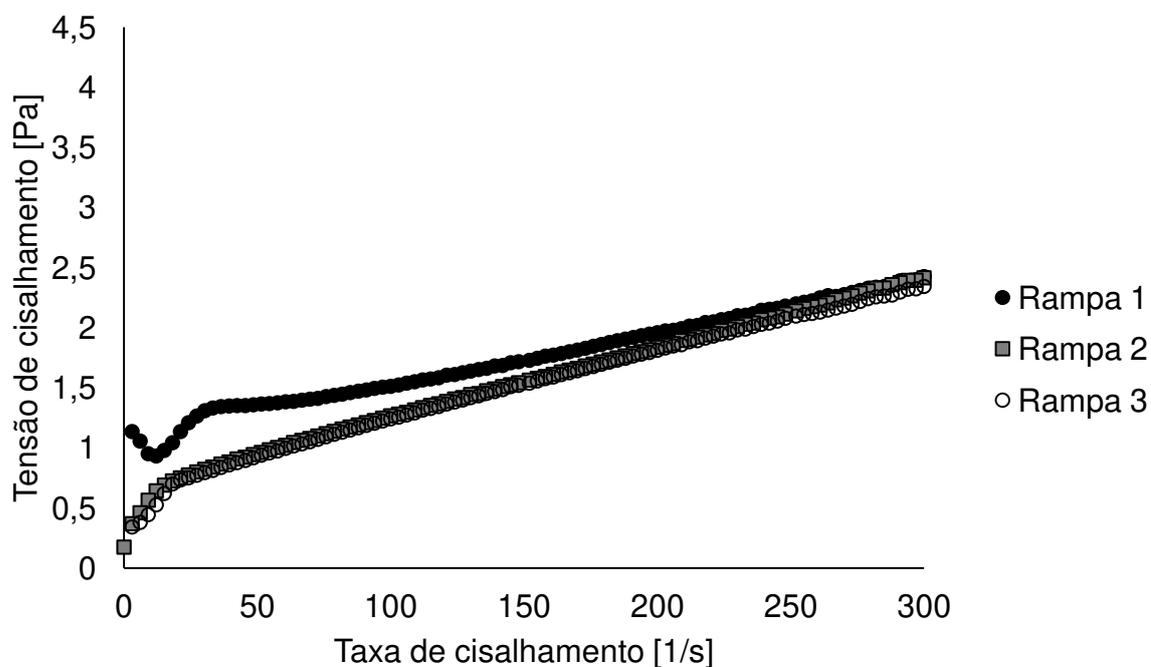


Figura 44 - Curvas de escoamento da suspensão aquosa com 1,4 % (m/m) de nanofibras de celulose obtida por hidrólise ácida sem sonicação

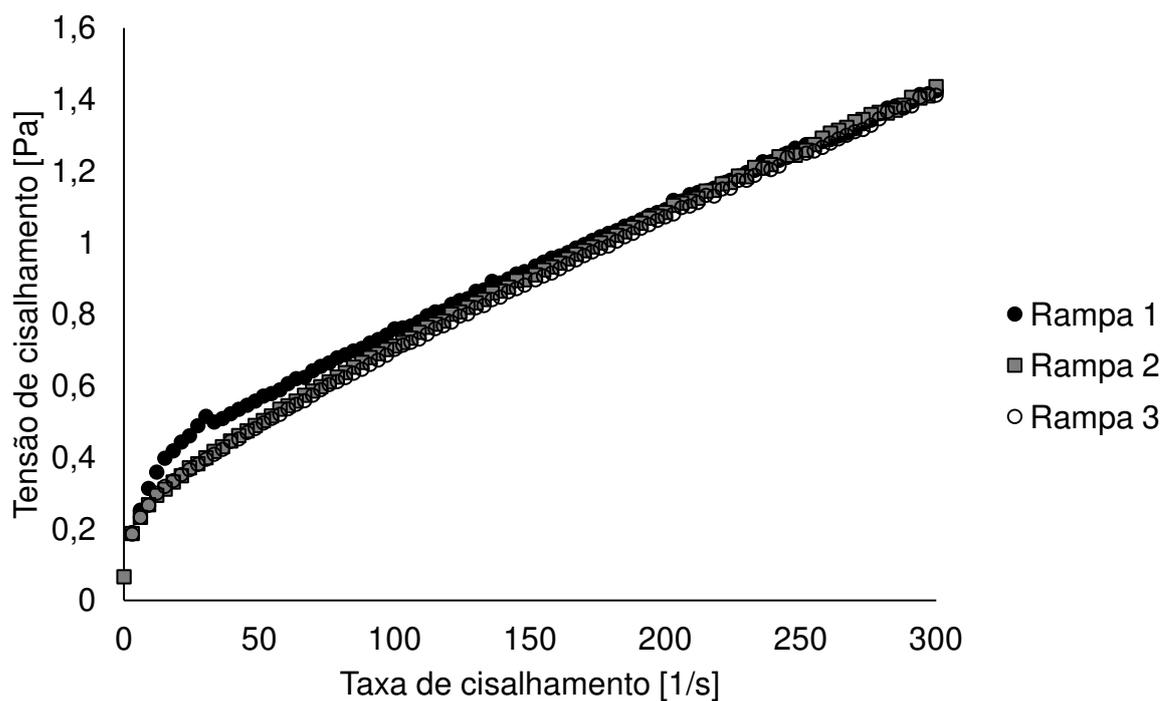


Figura 45 - Curvas de escoamento da suspensão aquosa com 1,4 % (m/m) de nanofibras de celulose obtida por oxidação catalítica e sonicação

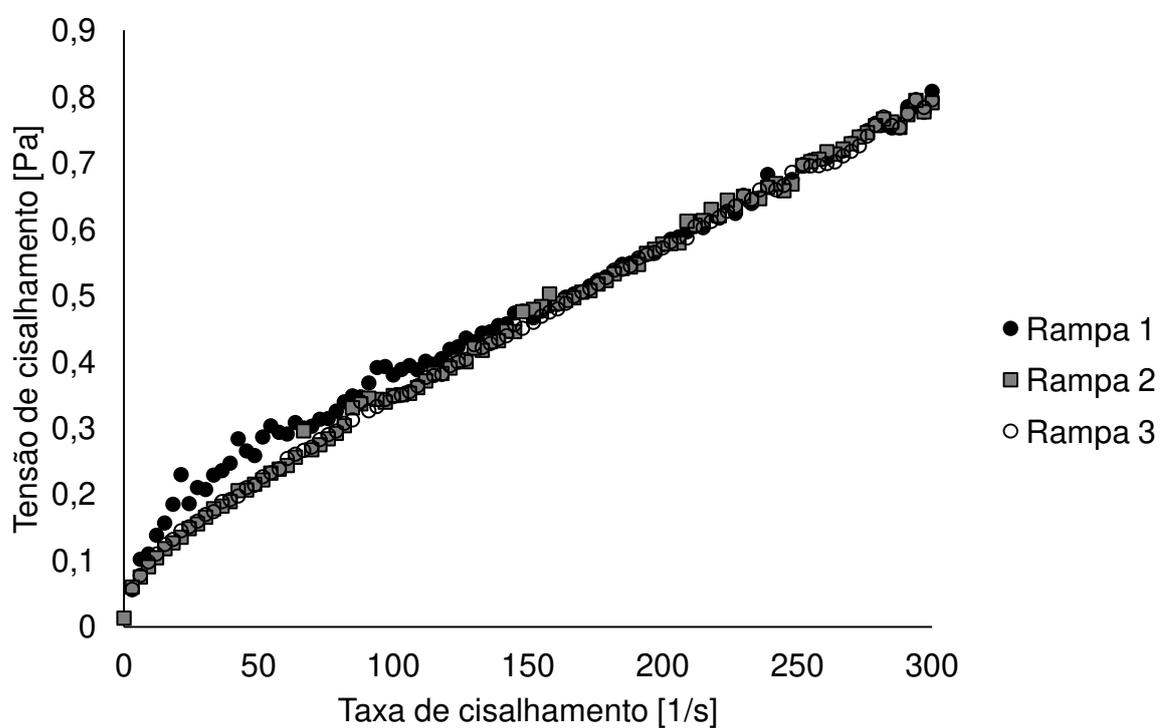


Figura 46 - Curvas de escoamento da suspensão aquosa com 1,4 % (m/m) de nanofibras de celulose obtida por oxidação catalítica sem sonicação

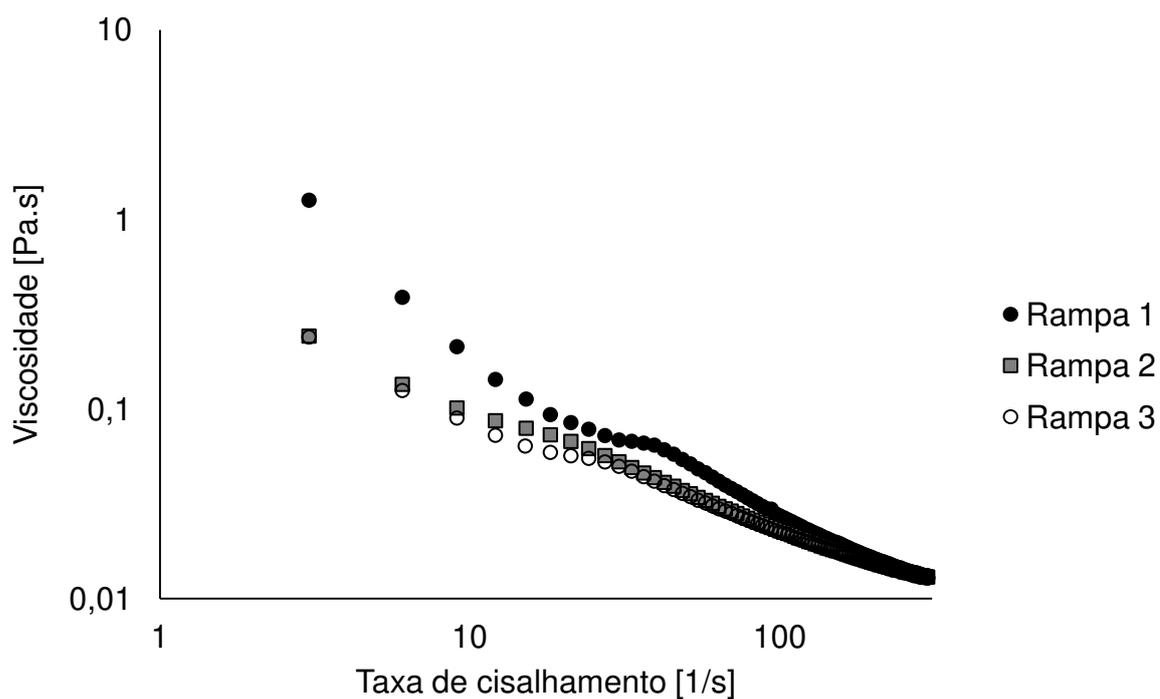


Figura 47 - Curvas da viscosidade da suspensão aquosa com 1,4 % (m/m) de nanofibras de celulose obtidas por hidrólise ácida com sonicação

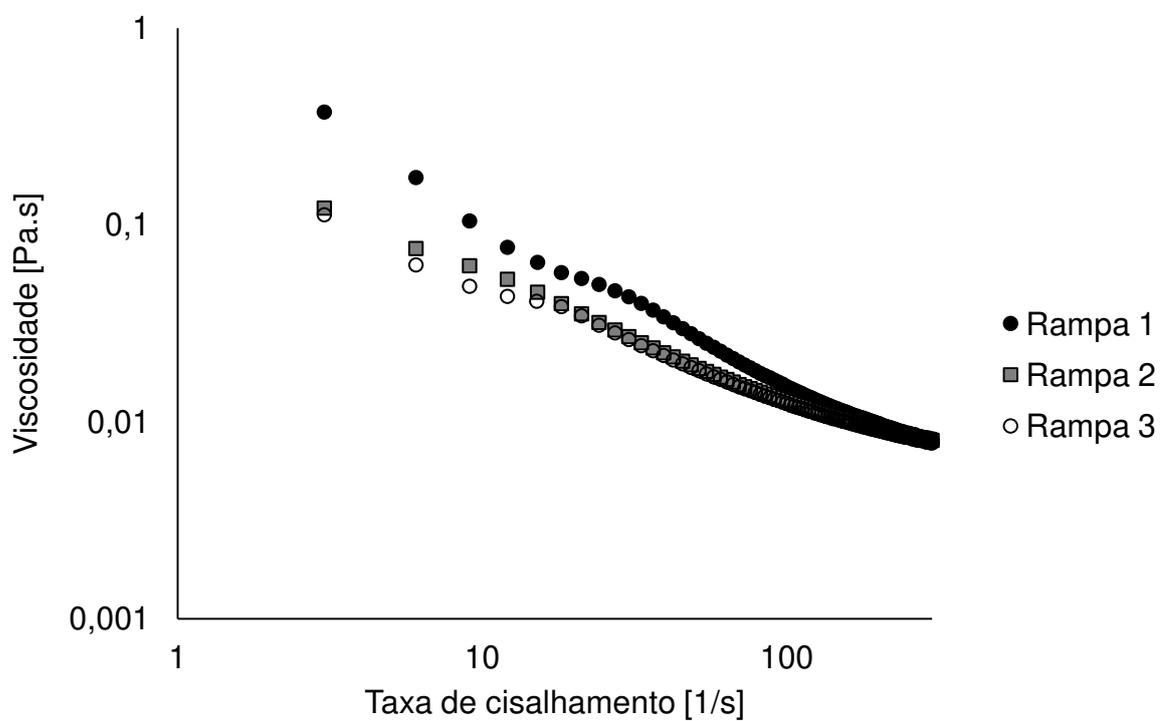


Figura 48 - Curvas da viscosidade da suspensão aquosa com 1,4 % (m/m) de nanofibras de celulose obtidas por hidrólise ácida sem sonicação

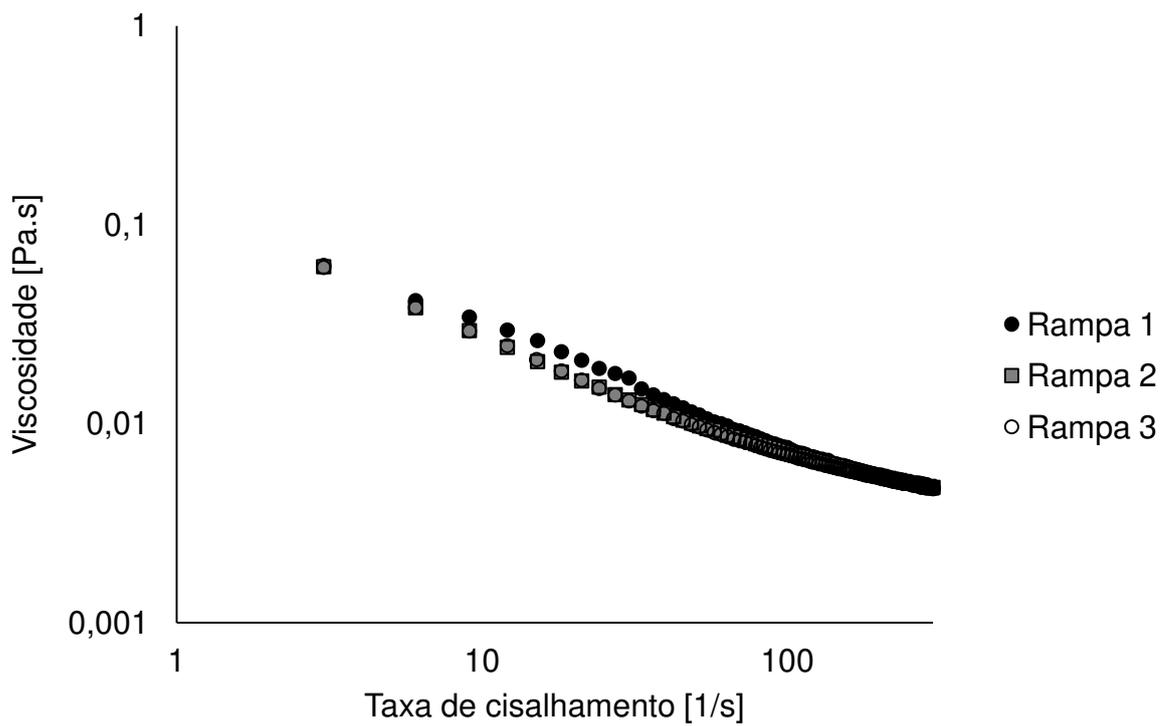


Figura 49 - Curvas da viscosidade da suspensão aquosa com 1,4 % (m/m) de nanofibras de celulose obtidas por oxidação catalítica com sonicação

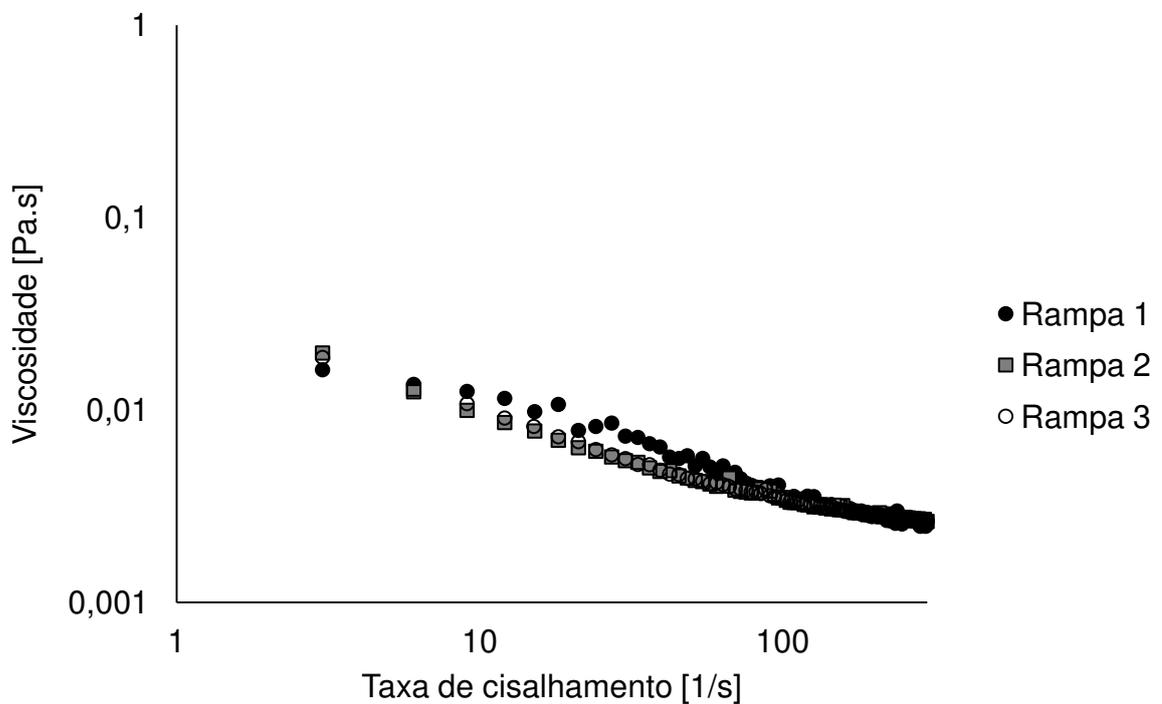


Figura 50 - Curvas da viscosidade da suspensão aquosa com 1,4 % (m/m) de nanofibras de celulose obtidas por oxidação catalítica sem sonicação

Vários autores já encontraram esse mesmo comportamento que foi observado de forma mais evidente nas nanofibras obtidas por hidrólise ácida. Em 2011, Ioti e colaboradores encontraram esse comportamento da

viscosidade para celulose microfibrilada e atribuíram ao fato que em baixas taxas de cisalhamento ($<10 \text{ s}^{-1}$) a tensão aplicada provoca uma ruptura da estrutura, além disso, as nanofibras ou celulose microfibriladas se orientam ao longo de linhas de fluxo, causando uma diminuição da viscosidade. Nas taxas de cisalhamento intermediárias (10 s^{-1} a 80 s^{-1}), onde foram observados os platôs Newtonianos, acredita-se que há uma indução da formação de uma outra estrutura pelo cisalhamento, fazendo com que a viscosidade pare de diminuir ou ainda aumente. De fato, neste caso se constatou repectividade entre as curvas de medida ascendente e descendente em função da taxa de cisalhamento. Em taxas de cisalhamento mais altas começa novamente a diminuição da viscosidade, ou seja, um comportamento *shear thinning* é detectado. Isto ocorre devido à finalização da estruturação de fase e começo de uma nova etapa de reorganização em função do cisalhamento. O aumento da taxa de cisalhamento provocará a orientação das estruturas estáveis formadas causando menor perturbação do fluxo. Porém Karppinen et al. (2012) trabalhando com suspensões de celulose microfibrilada, com diferentes concentrações (0,4 – 1 % m/m), detectaram formação de um platô Newtoniano para a faixa de taxa de cisalhamento intermediária ($5 - 63,1 \text{ s}^{-1}$). Utilizando imagens capturadas por meio da utilização de cilindro externo transparente num sensor de cilindros concêntricos, esses autores verificaram uma separação de fases em flocos induzida pelo cisalhamento. Vários autores observaram platôs Newtonianos a taxas intermediárias (JIA et al., 2014; ZHOU et al., 2016).

Karppinen et al. (2012) atribuíram esse comportamento que ocorria em baixas taxas de cisalhamento à indução de um fluxo no qual não havia quebra das estruturas de rede das microfibrilas. Já em taxas intermediárias de cisalhamento o fluxo já era maior, porém não era de forma homogênea. Assim, parte da suspensão começava a fluir e parte da suspensão localizada mais abaixo permanecia em repouso. Essa parte da suspensão em repouso forçava as redes das microfibrilas que estavam fluindo a se entenderem 45° para cima a partir da direção da rotação. Com isso, começava a haver uma compressão na direção perpendicular, a qual afastava a água das redes, induzindo a formação de espaços vazios.

Em taxas de cisalhamento mais altas o fluxo passava a ser verticalmente mais homogêneo.

Curvas de escoamento equivalentes foram observadas por Bettaieb et al. (2015) no escoamento de nanofibras isoladas por oxidação com o catalisador TEMPO. Os autores também detectaram vários comportamentos em relação a tixotropia e reopectividade. Alguns destes fenômenos foram atribuídos ao deslizamento (*slippage*) da suspensão sobre o sensor ainda que os autores utilizaram sensores rugosos.

Em 2014, Nechyporchuk e colaboradores estudaram o efeito da separação de fases encontrada por Karppinen et al. (2012), utilizando sensores de geometria lisas e rugosas para determinar o comportamento reológico de suspensões de celulose micro e nano fibrilada produzida por hidrólise enzimática e oxidação com TEMPO. As curvas de escoamento determinadas mostraram aparência bastante anômala e a curva de viscosidade versus taxa de cisalhamento apresentou a presença de um platô. Esse fenômeno apareceu em todas as geometrias utilizadas. Detectou-se deslizamento na parte superior do sensor, pela formação de uma camada de solvente muito fina, que se formava e que era quase imperceptível. Esses efeitos de deslizamento na parede são comuns em suspensões fibrosas. Para outras faixas de taxas de cisalhamento também foram detectadas a formação de bandas de escoamento na parte central do sensor. Após o pseudo-platô newtoniano o escoamento pareceria isotrópico. Assim os autores reportaram que para diminuir os efeitos causados pelo deslizamento na parede, deveriam ser considerados os dados obtidos após o platô Newtoniano.

No entanto, Qiao et al. (2016) consideram que esta tendência das curvas de escoamento era devido o material apresentar diferentes estruturas em função da concentração das fibras, duas isotrópicas a baixas e altas concentrações e uma zona de concentrações intermediárias na qual coexistiriam um líquido isotrópico com cristais líquidos.

5.5.2 Efeito da concentração de nanofibras nas viscosidades das suspensões aquosas

O efeito das concentrações de nanofibras de celulose na viscosidade das suspensões foram observadas com três diferentes concentrações (1,0 %, 1,4 % e 1,8 % m/m) de nanofibras obtidas pelos diferentes métodos. Estas foram submetidas a ensaios não lineares, com taxas de cisalhamento de 3 a 300 s^{-1} . As viscosidades obtidas nesses ensaios são apresentadas nas Figuras 51 a 54.

Nessas figuras pode-se observar que quase todas as nanofibras obtidas pelos diferentes métodos apresentaram um crescimento da viscosidade com o aumento da concentração das nanofibras e apenas as nanofibras obtidas por oxidação catalítica sem sonificação não apresentaram um aumento da viscosidade muito pronunciado, comportamento que pode ser devido este material ter apresentado estruturas em forma de maços (Figura 22). Concentrações mais altas de nanofibras facilitam a interação destas, formando mais estruturas em forma de rede. O aumento dessas estruturas provoca aumento da viscosidade (IOTI et al, 2011).

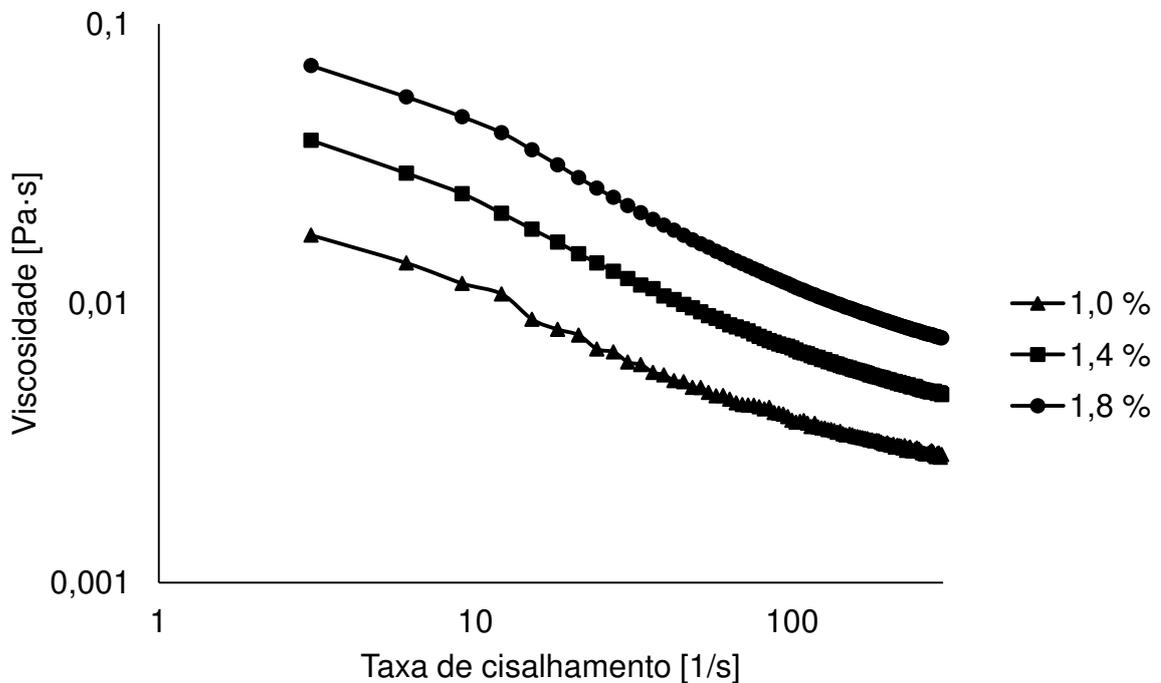


Figura 51 - Viscosidades das suspensões aquosas com diferentes concentrações de nanofibras de celulose obtidas por oxidação catalítica e com sonificação

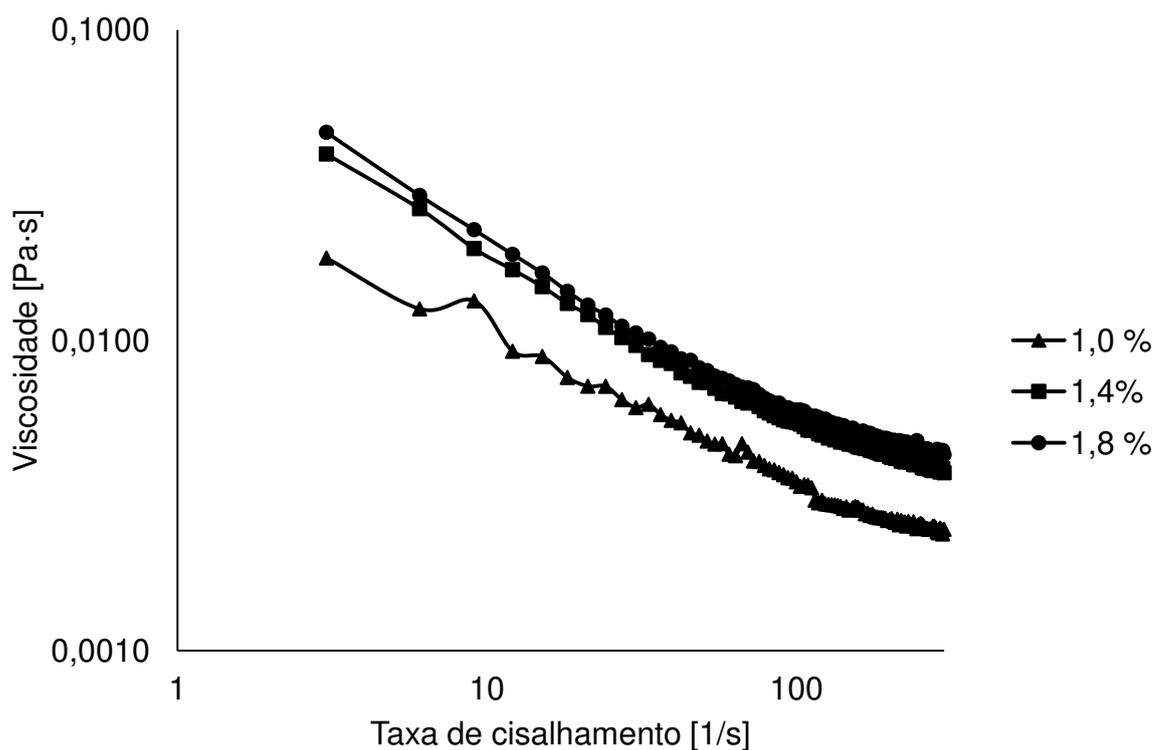


Figura 52 - Viscosidades das suspensões aquosas com diferentes concentrações de nanofibras de celulose obtidas por oxidação catalítica e sem sonicção

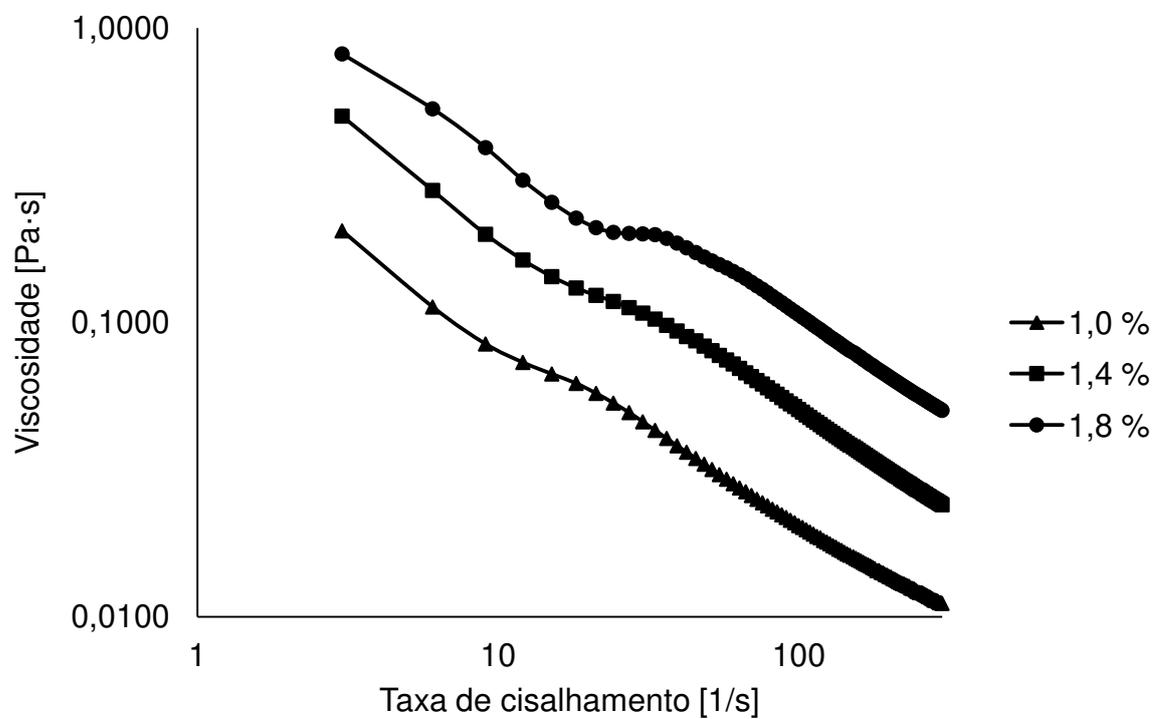


Figura 53 - Viscosidades das suspensões aquosas com diferentes concentrações de nanofibras de celulose obtidas por hidrólise ácida e com sonicção

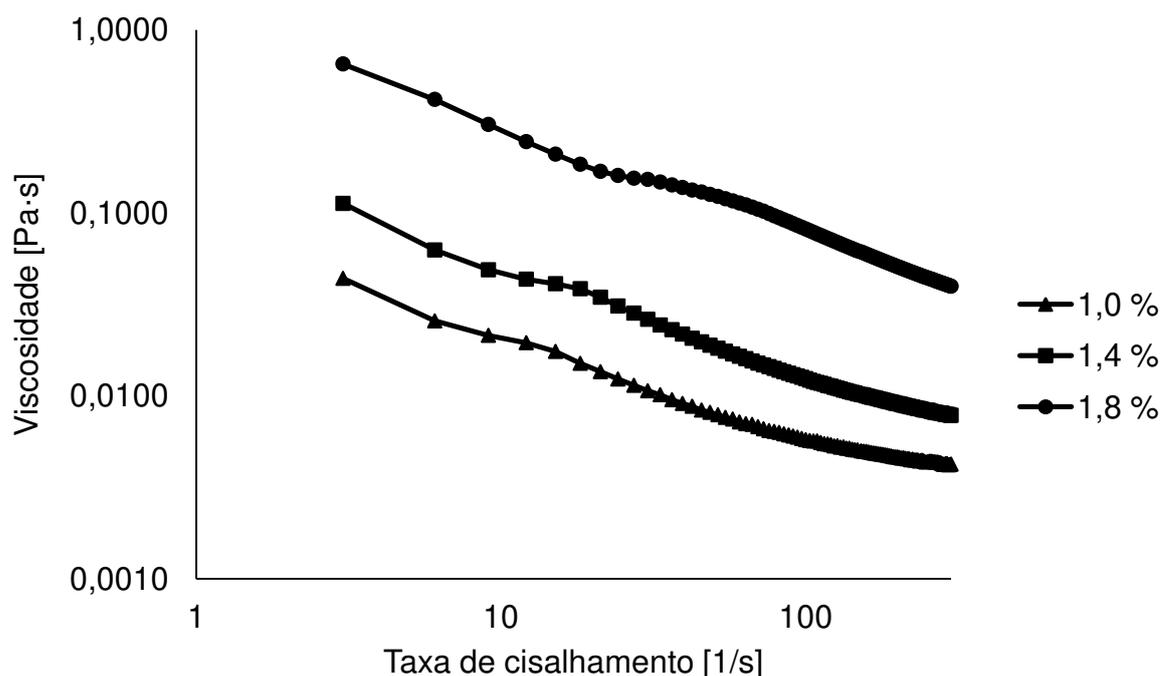


Figura 54 - Viscosidades das suspensões aquosas com diferentes concentrações de nanofibras de celulose obtidas por hidrólise ácida e sem sonicação

5.5.3 Efeitos causados pelos métodos de obtenção na determinação das viscosidades aparentes das suspensões aquosas das nanofibras de celulose

Na Figura 55 se compara o efeito dos diferentes tratamentos na viscosidade aparente das suspensões. Nesta figura apresentam os dados de viscosidades em relação a taxa de cisalhamento das suspensões obtidas pelos diferentes métodos: hidrólise ácida e oxidação catalítica com e sem sonicação em uma mesma concentração (1,4 % m/m). Os efeitos que serão abordados também foram evidenciados nas outras concentrações.

O tratamento de sonificação causou um aumento na viscosidade aparente das suspensões. Como discutido na seção 5.4.3, isso pode ter ocorrido devido a melhor dispersão das nanofibras que se encontravam na forma de maços, facilitando as interconexões entre elas, formando estruturas de redes (LASSEUGUETTE et al., 2008). Porém, se tivesse sido aplicada uma potência ultrassônica maior e/ou um maior tempo de tratamento, poderia ter causado uma diminuição tanto no rendimento como no comprimento das fibrilas (KHALIL et al, 2014), mudanças estas que poderiam ter alterado a viscosidade aparente das suspensões.

Já as maiores viscosidades aparentes das amostras obtidas por hidrólise ácida deve-se ao mesmo fator do comportamento reológico mais elástico que viscoso, que são devidos aos grupos aniônicos presentes nas superfícies das fibras. Como as nanofibras obtidas por hidrólise ácida apresentaram maior potencial zeta, estas apresentam mais grupos aniônicos e conseqüentemente mais moléculas de água são aprisionadas nas superfícies das fibras, e assim, apresentam viscosidades aparentes maiores (BENHAMOU et al., 2014; LI et al., 2015).

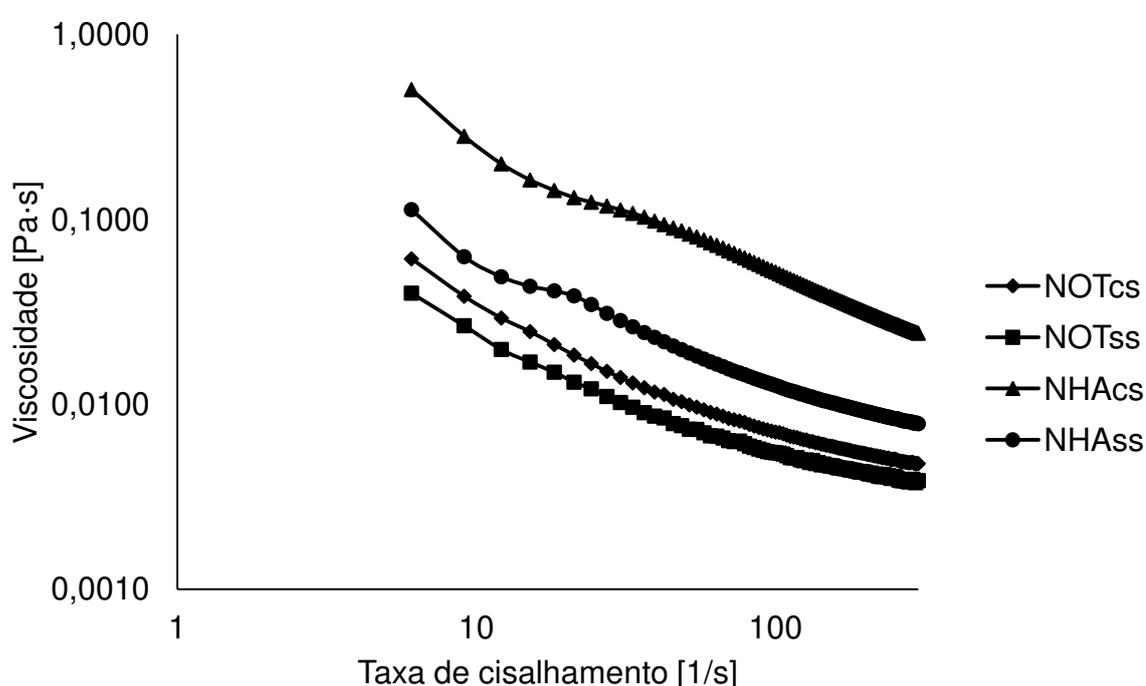


Figura 55 - Viscosidades das suspensões aquosas de nanofibras de celulose na concentração de 1,4 % (m/m) obtidas por diferentes tratamentos. “N” refere-se à nanofibra, “OT” refere-se à oxidação com o catalisador TEMPO, “HA” refere-se à hidrólise ácida, “cs” refere-se à nanofibra com sonicação e “ss” refere-se à nanofibra sem sonicação.

5.5.4 Equações reológicas para as suspensões aquosas de nanofibras de celulose

A fim de desconsiderar esses fenômenos de deslizamento na parede e apenas considerar os dados reológicos onde o fluxo era homogêneo foram ajustados os modelos reológicos com os dados obtidos a partir da taxa de cisalhamento de 50 s^{-1} . Na Tabela 12 estão demonstrados os parâmetros ajustados para o modelo da Lei da Potência e na Tabela 13 os dados para o modelo de Herschel-Bulkley.

Analisando as Tabelas 12 e 13 pode-se perceber que todas as amostras tiveram seus dados melhor ajustados pelo modelo de Herschel-Bulkley, pois os R^2 por este modelo foram maiores que os obtidos para o modelo da Lei da Potência. Além disso, pode-se perceber que as diferentes suspensões de nanofibras apresentaram comportamento *shear thinning*, pois apresentaram o parâmetro índice de fluxo “n” menor que um (LASSEUGUETTE et al., 2008).

Tabela 12 - Parâmetros do modelo Lei da Potência ajustados para as amostras de nanofibras de celulose

Amostra	Concentração	k (Pa.s ⁿ)	n	R ²
NHAcS	1,0 %	0,060	0,600	0,997
NHAcS	1,4 %	0,385	0,396	0,996
NHAcS	1,8 %	0,573	0,397	0,993
NHAss	1,0 %	0,024	0,694	0,997
NHAss	1,4 %	0,124	0,545	0,995
NHAss	1,8 %	1,710	0,338	0,997
NOTcs	1,0 %	0,015	0,704	0,997
NOTcs	1,4 %	0,038	0,632	0,998
NOTcs	1,8 %	0,083	0,576	0,996
NOTss	1,0 %	0,007	0,771	0,992
NOTss	1,4 %	0,025	0,667	0,996
NOTss	1,8 %	0,026	0,689	0,994

Tabela 13 - Parâmetros do modelo Herschel-Bulkley ajustados para as amostras de nanofibras de celulose

Amostra	Concentração	σ_0 (Pa)	k (Pa.s ⁿ)	n	R ²
NHAcS	1,0 %	0,335	0,013	0,831	0,999
NHAcS	1,4 %	1,156	0,053	0,682	1,000
NHAcS	1,8 %	2,051	0,039	0,793	1,000
NHAss	1,0 %	0,209	0,005	0,954	1,000
NHAss	1,4 %	0,689	0,016	0,859	1,000
NHAss	1,8 %	2,578	0,632	0,471	0,998
NOTcs	1,0 %	0,096	0,006	0,863	0,999
NOTcs	1,4 %	0,228	0,010	0,846	1,000
NOTcs	1,8 %	0,483	0,013	0,857	1,000
NOTss	1,0 %	0,057	0,003	0,918	0,993
NOTss	1,4 %	0,159	0,007	0,861	0,998
NOTss	1,8 %	0,167	0,008	0,868	0,995

As suspensões de nanofibras obtidas por hidrólise ácida apresentaram um ligeiro aumento das tensões de cisalhamento residual com aumento das concentrações e o n diminuiu com o aumento da concentração, já as nanofibras obtidas por oxidação catalítica não apresentaram o mesmo comportamento. As amostras que passaram pelo processo de sonificação apresentaram menores valores de n , demonstrando assim, que o processo de sonificação interferiu no comportamento de escoamento das suspensões.

Qiao et al. (2016) demonstraram que para os nanocristais de celulose (CNC) a viscosidade aparente e o índice de consistência (n) são proporcionais com a concentração, e que há duas concentrações críticas ($C1^*$ e $C2^*$) que separam as suspensões em diferentes estados de fases. No primeiro regime de fase ($< C1^*$) a viscosidade aumenta moderadamente com a concentração, e n fica próximo de 1. Neste regime, as suspensões são isotrópicas. No regime de fase média ($>C1^*$ e $<C2^*$) a viscosidade aumenta ligeiramente com a concentração, especialmente em baixas taxas de cisalhamento e o n diminuiu com o aumento da concentração. A fraca dependência da viscosidade sobre a concentração no regime médio pode ser explicada de várias formas. A primeira explicação pode ser devido à natureza aniônica dos CNC, assim, a repulsão eletrostática diminui com um aumento na concentração de CNC. Logo, a dependência da viscosidade com a concentração enfraquece no regime semidiluído. Uma segunda explicação da formação de fase de cristal líquido é a evidência da presença do perfil de viscosidade de três regiões (*shear thinning*, platô Newtoniano e *shear thinning*) que contribui para diminuição da viscosidade das suspensões CNC. Outra razão possível seriam as mudanças nas interações atrativas causadas por variações da força iônica com um aumento na concentração de CNC, e isso precisa de mais estudo. No terceiro regime ($>C2^*$) a viscosidade aumentou acentuadamente com um aumento na concentração de CNC.

Com o estudo realizado por Qiao et al. (2016) pode-se concluir que todas as concentrações de nanofibras obtidas por hidrólise ácida estão no regime de fase média, pois a viscosidade aumentou com a concentração (Figuras 53 e 54) e o n diminuiu com o aumento da

concentração (Tabela 13), além disso, o perfil de viscosidade possui três regiões (*shear thinning*, platô Newtoniano e *shear thinning*). Já as concentrações estudadas para as nanofibras obtidas pela oxidação catalítica se encontram no primeiro regime de fase ($< C1^*$), pois a viscosidade aumentou moderadamente com a concentração (Figura 36) e n ficou próximo de 1 (Tabela 13), além de que o perfil de viscosidade não apresentaram três regiões distintas.

Vários autores já reportaram que o modelo da Lei da Potência foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais obtidos para suspensões de microfibrilas e nanofibras de celulose (LASSEUGUETTE et al, 2008; MARTOÏA, 2015). Essa diferença no melhor modelo para ajuste pode ter-se dado devido neste estudo ter sido utilizado os dados acima da taxa de cisalhamento de 50 s^{-1} , enquanto que nos outros estudos os modelos foram utilizados os valores obtidos em taxas de cisalhamento menores, considerando assim, a zona de fluxo que pode não ser homogênea. Além disso, essa diferença também pode ter ocorrido devido a diferenças no diâmetro, comprimento, potencial zeta desses materiais.

6 CONCLUSÃO

Este trabalho demonstrou que o resíduo agrícola casca de mandioca tem grande potencial para isolamento de materiais de maior valor agregado, como as nanofibras de celulose. Os métodos químicos empregados, como o pré tratamento, hidrólise ácida e oxidação com catalisador TEMPO foram eficientes para o isolamento de matérias nanométricas, pois as nanofibras de celulose obtidas apresentaram diâmetros entre 4,77 e 16,23 nm. Além disso, esses tratamentos químicos garantiram a obtenção de cargas negativas nas superfícies das nanofibras, cargas as quais são de extrema importância para conseguir uma boa dispersão das nanofibras nas suspensões aquosas.

As nanofibras de celulose obtidas nesse estudo demonstraram mediante dados reológicos no regime linear que elas podem ser empregadas para o melhoramento das propriedades mecânicas de nanocompositos, pois estas apresentaram comportamento *gel-like* mesmo na menor concentração estudada (1 % m/m). A hidrólise ácida produziu nanofibras com maior força de gel que as nanofibras obtidas por oxidação catalítica, devido ao tratamento ácido ter sido mais eficiente na introdução de cargas negativas superficiais. O processo de sonificação utilizado também interferiu na força de gel destes materiais, pois o módulo de armazenamento de energia das suspensões aquosas da nanofibras (1,0; 1,4 e 1,8 %) apresentaram um aumento significativo após esse processo.

Com o aumento da concentração das nanofibras houve um aumento gradativo da viscosidade aparente das suspensões, como ocorre em suspensões com polímeros micrométricos. Com as curvas de fluxo foi possível observar que as suspensões de celulose apresentam fluxo não homogêneo em baixas taxas de cisalhamento, e que a garantia da homogeneidade do fluxo difere com as características das nanofibras e concentração destas. O modelo reológico que melhor ajustou os dados reológicos considerando o fluxo homogêneo das nanofibras foi o de Herschel-Bulkley, e todas as nanofibras mesmo em diferentes concentrações apresentaram comportamento *shear-thinning*.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como a casca de mandioca é considerada um resíduo alimentar, é de grande importância estudos que identifiquem componentes nesta matéria-prima que possam ser utilizados para fins tecnológicos. Neste trabalho demonstrou-se a possibilidade de extração de nanofibras deste resíduo e as características obtidas destes nanomateriais. Porém, ainda são necessários estudos na obtenção dessas nanofibras, para que estas apresentem melhores características tecnológicas e estudos reológicos para avaliar sistemas onde essas nanofibras possam apresentar as melhores propriedades mecânicas. A partir disso, estão citadas abaixo algumas linhas de pesquisa que podem ser exploradas nesta área:

- Empregar outros processos químicos de pré tratamento da casca de mandioca, para que se obtenha um material pré tratado com maior índice de cristalinidade;
- Utilizar outros processos de isolamento como a hidrólise enzimática e hidrólise ácida, empregando outros ácidos, e comparar as características da nanofibras obtidas;
- Avaliar a toxicologia das nanofibras de celulose da casca de mandioca em relação ao meio ambiente e a saúde humana;
- Incorporar as nanofibras de celulose como agentes de reforço em compósitos biodegradáveis e avaliar a eficiência das propriedades mecânicas e de barreira em função da concentração e características destes nanomateriais;
- Avaliar as características reológicas da adição de nanofibras de celulose em solventes não-Newtonianos;
- Estudar a influência da presença de pectina nas propriedades reológicas e estruturais das suspensões de nanofibras de celulose, para serem empregados como agentes de reforço em filmes para embalagens.
- Elucidar a influência da presença de íons de cálcio e / ou de sódio nas propriedades reológicas de sistemas aquosos com nanofibras

de celulose, para melhorar as propriedades mecânicas de nanocompósitos.

- Estudar a utilização de nanofibras de celulose como estabilizante de emulsões.

7 REFERÊNCIAS

- ALEMDAR, A.; SAIN, M. Biocomposites from wheat straw nanofibers: Morphology, thermal and mechanical properties. **Composites Science and Technology**, v. 68, n. 2, p. 557-565, 2008.
- ANDRADE-MAHECHA, M. M.; PELISSARI, F. M.; TAPIA-BLÁCIDO, D. R.; MENEGALLI, F. C. Achira as a source of biodegradable materials: Isolation and characterization of nanofibers. **Carbohydrate Polymers**, v. 123, p. 406-415, 2015.
- ARAÚJO, N. C.; GUIMARÃES, P. L. F.; OLIVEIRA, S. J. C.; LIMA, V. L. A.; BANDEIRA, F. A.; ARAÚJO, F. A. C. Quantificação da geração de resíduos em uma casa de farinha no Estado da Paraíba **Revista Monografias Ambientais – REMOA**, v.13, n.5, p.3793-3799, 2014.
- BARNES, H. A. Thixotropy-a review. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v.70, p. 1-33, 1997.
- BENHAMOU, K.; DUFRESNE, A.; MAGNIN, A.; MORTHA, G.; KADDAMI, H. 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.
- BETTAIEB, F.; NECHYPORCHUK, O.; KHIARI, R.; MHENNI, M. F.; DUFRESNE, A.; BELGACEM, M. N. Effect of the oxidation treatment on the production of cellulose nanofiber suspensions from *Posidonia oceanica*: the rheological aspect. **Carbohydrate polymers**, v. 134, p. 664-672, 2015.
- BUCHERT, J.; PERE, J.; JOHANSSON, L-S.; CAMPBELL, J.M.; Analysis of the surface chemistry of linen and cotton fabrics. **Textile Research Journal**, v. 71, n. 7, p. 626-629, 2001.
- CARVALHO, V. D.; CHAGAS, S. J. R.; JUSTE JUNIOR, E. S. G. **Influência da idade na colheita sobre a produtividade e valor nutritivo da parte aérea de seis cultivares de mandioca**. Revista brasileira de mandioca, v. 10, n.1/2, p. 47-58, 1991.
- HOENG, F.; DENNEULIN, A.; REVERDY-BRUAS, N.; KROSNICKI, G.; BRAS, J. Rheology of cellulose nanofibrils/silver nanowires suspension for the production of transparent and

conductive electrodes by screen printing. **Applied Surface Science**, v. 394, p. 160-168, 2017.

CEREDA, M. P. **Agricultura: tuberosas amiláceas latino-americanas**. São Paulo: Fundação Cargill, v.2. 2002.

CEREDA, M. P. Caracterização dos resíduos da industrialização da mandioca. In: **Resíduos da industrialização da mandioca no Brasil**. São Paulo: Paulicéia, 1994.

CHEETHAM, N. W. H., & TAO, L. Variation in crystalline type with amylose content in maize starch granules: an X-ray powder diffraction study. **Carbohydrate Polymers**, v. 36, n. 4, p. 277-284, 1998.

CHEN, C.-L. Lignins: occurrence in woody tissues, isolation, reactions, and structure. In: LEWIN, M.; GOLDSTEIN, I. S. **Wood structure and composition**. New York: Marcel Decker, p. 183-261, 1991.

CHEN, W., YU, H., LIU, Y., CHEN, P., ZHANG, M.; YUNFEI, H. Individualization of cellulose nanofibers from wood using high-intensity ultrasonication combined with chemical pretreatments. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, p. 1804–1811, 2011.

CHEN, W.; YU, H.; LIU, Y.; CHEN, P.; ZHANG, M.; HAI, Y. Individualization of cellulose nanofibers from wood using high-intensity ultrasonication combined with chemical pretreatments. **Carbohydrate Polymer**, v. 83, n. 4, p.1804–1811, 2011.

CHERIAN, B. M., POTHAN, L. A., NGUYEN-CHUNG, T., MENNIG, G. N., KOTTAISAMY, M., & THOMAS, S. A Novel Method for the Synthesis of Cellulose Nanofibril Whiskers from Banana Fibers and Characterization. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, n. 14, p. 5617-5627, 2008.

CONAB. C. N. D. A. **Mandioca**. Brasília, 2016. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/16_05_09_09_32_58_mandioca_abril_2016.pdf>. Acesso em: outubro de 2016.

DUFRESNE, A. Comparing the Mechanical Properties of High Performances Polymer Nanocomposites from Biological Sources. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 6, n. 2, p. 322-330, 2006.

EICHHORN, S. J.; DUFRESNE, A.; ARANGUREN, M.; MARCOVICH, N. E.; CAPADONA, J. R.; ROWAN, S. J.; WEDER, C.; THIELEMANS, W.; ROMAN, M.; RENNECKAR, S.; GINDL, W.; VEIGEL, S.; KECKES, J.; YANO, H.; ABE, K.; NOGI, M.; NAKAGAITO, A. N.; MANGALAM, A.; SIMONSEN, J.; BENIGHT, A. S.; BISMARCK, A.; BERGLUND, L. A.; PEIJS, T. Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. **Journal of Materials Science**, v. 45, n. 1, p. 1-33, 2009.

EICHHORN, S. J.; DUFRESNE, A.; ARANGUREN, M.; MARCOVICH, N. E.; CAPADONA, J. R.; ROWAN, S. J.; WEDER, C.; THIELEMANS, W.; ROMAN, M.; RENNECKAR, S.; GINDL, W.; VEIGEL, S.; KECKES, J.; YANO, H.; ABE, K.; NOGI, M.; NAKAGAITO, A. N.; MANGALAM, A.; SIMONSEN, J.; BENIGHT, A. S.; BISMARCK, A.; BERGLUND, L. A.; PEIJS, T. Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. **Journal of Materials Science**, v. 45, p. 1-33, 2010.

EMBRAPA. **Iniciando um pequeno grande negócio agroindustrial: processamento da mandioca**. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2003.

FARINAS, C. S. A parede celular vegetal e as enzimas envolvidas na sua degradação. **Embrapa Instrumentação Agropecuária**, São Carlos, SP. p.13, 2011.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions**. Berlin: Walter de Gruyter, 1989.

FERREIRA, G. D. G., OLIVEIRA, R. L., CARDOSO, E. D. C., MAGALHÃES, A. L. R., & BRITO, E. L. Valor nutritivo de co-produtos da mandioca. **Revista Brasileira de Saúde e Produção Animal**, v. 8, n. 4, 2008.

FORTUNATI, E., PUGLIA, D., MONTI, M., PEPONI, L., SANTULLI, C., KENNY, J.M., TORRE, L. Extraction of cellulose nanocrystals from Phormium tenax fibres. **Journal of Polymers and the Environment**, v.21, p.319–328, 2012.

FRAS, L.; JOHANSSON, L. S.; STENIUS, P.; LAINE, J.; STANA-KLEINSCHEK, K.; RIBITSCH, V. Analysis of the oxidation of cellulose fibres by titration and XPS. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 260, n. 1, p. 101-108, 2005.

GARDNER, D. J.; OPORTO, G. S. MILLS, R.; AZIZI SAMIR, M. A. S. Adhesion and surface issues in cellulose and nanocellulose. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 22, n. 5-6, p. 545-567, 2008.

HASSAN, M.; MATHEW, A.; HASSAN, E.; OKSMAN, K. Effect of Pretreatment of bagasse pulp on properties of isolated nanofibers and nanopaper sheets. **Wood and fiber Science**, v. 42, p. 362-376, 2010.

HERRICK, F. W.; CASEBIER, R. L.; HAMILTON, J. K.; SANDBERG, K. R. Microfibrillated cellulose: Morphology and accessibility. **Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium**, v. 37, p. 797-813, 1983.

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

IOTTI, M.; GREGERSEN, O. W.; MOE, S.; LENES, M. Rheological Studies of Microfibrillar Cellulose Water Dispersions. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 19, p. 137–145, 2011.

ISOGAI, A.; SAITO, T.; FUKUZUMI, H. TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. **Nanoscale**, v. 3, n. 1, p. 71-85, 2011.

JIA, X., CHEN, Y., SHI, C., YE, Y., ABID, M., JABBAR, S., WANG, P.; ZENG, X.; WU, T. Rheological properties of an amorphous cellulose suspension. **Food Hydrocolloids**, v. 39, p. 27-33, 2014.

JOHANSSON, L-S. Monitoring fibre surfaces with XPS in papermaking processes. **Mikrochim Acta**, v. 138, p. 217-223, 2002.

KARPPINEN, A.; SAARINEN, T.; SALMELA, J.; LAUKKANEN, A.; NUOPPONEN, M.; SEPPÄLÄ, J. Flocculation of microfibrillated cellulose in shear flow. **Cellulose**, v. 19, n. 6, p. 1807-1819, 2012.

KAUSHIK, A., SINGH, M., & VERMA, G. Green nanocomposites based on thermoplastic starch and steam exploded cellulose nanofibrils from wheat straw. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, n. 2, p. 337-345, 2010.

KHALIL, H. P. A., ISMAIL, H., ROZMAN, H. D., AHMAD, M. N. The effect of acetylation on interfacial shear strength between plant fiber and various matrices. **European Polymer Journal**, v. 37, n. 5, p. 1037–1045, 2001.

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

KHALIL, H. P. S. A.; DAVOUDPOUR, Y.; ISLAM, MD. N.; MUSTAPHA, A.; SUDESH, K.; DUNGANI, R.; JAWAID, M. Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 99, p. 649– 665, 2014.

KHAWAS, P.; DEKA. S.C. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from culinary banana peel using high-intensity ultrasonication combined with chemical treatment. **Carbohydrate Polymers**, v.137, p. 608–616, 2016.

KUMAR, S., GUPTA, R., LEE, Y.Y., GUPTA, R.B. Cellulose pretreatment in subcritical water: effect of temperature on molecular structure and enzymatic reactivity. **Bioresour. Technol.**, v. 101, p. 1337–1347, 2010.

LASSEUGUETTE, E.; ROUX, D.; NISHIYAMA, Y. Rheological properties of microfibrillar suspension of TEMPO-oxidized pulp. **Cellulose**, v. 15, n. 3, p. 425-433, 2008.

LASSEUGUETTE, E.; ROUX, D.; NISHIYAMA, Y. Rheological properties of microfibrillar suspension of TEMPO-oxidized pulp. **Cellulose**, v.15, p. 425–433, 2008.

LEHNINGER, A. L., NELSON, D. L., & COX, M. M. **Princípios de bioquímica**. Sarvier (Ed.): São Paulo, 2002.

LEITE, A. L. M. P. **Obtenção e caracterização de nanofibras em nanocompósitos a partir de mandioca**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, 2017.

LI, M.-C.; WU, Q.; SONG, K.; LEE, S.; QING, Y. WU, Y. Cellulose Nanoparticles: Structure-Morphology-Rheology Relationships. **Acs Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 3, n. 5, p. 821-832, 2015.

LI, X., TABIL, L.G., PANIGRAHIA, S. Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: a review. **Journal of Polymers and the Environment**, v.15, p.25–33, 2007.

LIU, Q.; WANG, S.; ZHENG, Y.; LUO, Z.; CEN, K. Mechanism study of wood lignin pyrolysis by using TG–FTIR analysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 82, n. 1, p. 170-177, 2008.

LOWYS, M-P.; DESBRIÈRES, J.; RINAUDO, M. Rheological characterization of cellulosic microfibril suspensions. **Food Hydrocolloids**, v.15, p.25–32, 2001.

LU, J.; ASKELAND, P.; DRZAL, L.T. Surface modification of microfibrillated cellulose for epoxy composite applications. **Polymer**, v. 49, n. 5, p. 1285-1296, 2008.

LUZI, F.; FORTUNATI, E.; PUGLIA, D.; LAVORGNA, M.; SANTULLI, C.; KENNY, J.M.; TORRE, L. Optimized extraction of cellulose nanocrystals from pristine and carded hemp fibres. **Industrial Crops and Products**, v.56, p.175-186, 2014.

LUZIA, F.; FORTUNATIA, E.; PUGLIAA, D.; LAVORGNAC, M.; SANTULLI, C. B.; KENNYA, J. M. D.; TORREA, L. Optimized extraction of cellulose nanocrystals from pristine and carded hemp fibres. **Industrial Crops and Products**, v. 56, p.175–186, 2014.

MAHECHA, M. M. A. **Microcompósitos, Nanocompósitos e coberturas a base de materiais biodegradáveis obtidos a partir do Biri (Canna Indica L.)**. 2012. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos). Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

MANDAL, A.; CHAKRABARTY, D. Isolation of nanocellulose from waste sugarcane bagasse (SCB) and its characterization. **Carbohyd. Polym.**, v. 86, p. 1291–1299, 2011.

MARCOVICH, N. E., REBOREDO, M. M., & ARANGUREN, M. I. FTIR spectroscopy applied to woodflour. **Composite Interfaces**, v. 4, n., p. 119-132, 1996.

MARTOÏA, F.; PERGE, C. DUMONT, P. J. J.; ORGÉAS, L.; FARDIN, M. A.; MANNEVILLE, S.; BELGACEM, M. N. Heterogeneous flow kinematics of cellulose nanofibril suspensions under shear. **Soft Matter**, v. 11, n. 24, p. 4742-4755, 2015.

MISSOU, K.; BELGACEM, M.; BRAS, J. Nanofibrillated Celulose Surface Modification: a Review. **Materials**, v. 6, p. 1745-1766, 2013.

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.

NECHYPORCHUK, O.; BELGACEM, M. N.; BRAS, J. Mohamed Naceur; BRAS, Julien. Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances. **Industrial Crops and Products**, 2016.

NECHYPORCHUK, O.; BELGACEM, M. N.; PIGNON, F. Rheological properties of micro-/nanofibrillated cellulose suspensions: Wall-slip and shear banding phenomena. **Carbohydrate Polymers**, v. 112, p. 432–439, 2014.

NEWMAN, R. H.; STAIGER, M. P. Cellulose nanocomposites. In: PICKERING, K. L. (Ed.). **Properties and performance of natural-fibre composites**. Florida, USA: CRC Press, 2008. p. 209-217.

NUWAMANYA, E., BAGUMA, Y., N N EMMAMBUX, & RUBAIHAYO, P. Crystalline and Pasting Properties of Cassava Starch are Influenced by its Molecular Properties. **African Journal of Food Science**, v. 4, n., p. 8-15, 2010.

PÄÄKKÖ, M., ANKERFORS, M., KOSONEN, H., NYKÄNEN, A., AHOLA, S., ÖSTERBERG, M., RUOKOLAINEN, J., LAINE, J., LARSSON, P.T., IKKALA, O., LINDSTRÖM, T. Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. **Biomacromolecules**, v. 8, n. 6, p. 1934–1941, 2007.

PATTIYA, A. Bio-oil production via fast pyrolysis of biomass residues from cassava plants in a fluidised-bed reactor. **Bioresource Technology**, v.102, p. 1959–1967, 2011.

PELLISSARI, F. M. **Produção e caracterização de filmes biodegradáveis de amido e farinha de banana reforçados com nanofibras de celulose**. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, 2013.

PELLISSARI, F., SOBRAL, P. A., & MENEGALLI, F. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from banana peels. **Cellulose**, v. 21, n. 1, p. 417-432, 2014.

PIRES DE MATTOS, P. L.; FARIAS, A. R. N.; FERREIRA FILHO, J. R. Mandioca: o produtor pergunta, a Embrapa responde Brasília. **Embrapa Informação Tecnológica**, 2006.

QAZANFARZADEH, Z.; KADIVAR, M. Properties of whey protein isolate nanocomposite films reinforced with nanocellulose isolated from oat husk. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 91, p. 1134–1140, 2016.

QIAO, C.; CHEN, G.; ZHANG, J.; YAO, J. Structure and rheological properties of cellulose nanocrystals suspension. **Food Hydrocolloids**, v. 55, p. 19-25, 2016.

QUISPE, N. B. P. **Estudo do comportamento reológico em cisalhamento estacionário e oscilatório de suspensões de amido de amaranto (*Amaranthus cruentus*)**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, 2003.

RAMBABUA, N.; PANTHAPULAKKALB, S.; SAINB, M.; DALAIA, A.K. Production of nanocellulose fibers from pinecone biomass: Evaluation and optimization of chemical and mechanical treatment conditions on mechanical properties of nanocellulose films. **Industrial Crops and Products**, v. 83, p. 746–754, 2016.

REIS, T.H.P.; GUIMARÃES, P.T.G.; FIGUEIREDO, F.C.; POZZA, A.A.A.; NOGUEIRA, F.D. & RODRIGUES, C.R. **O silício na nutrição e defesa de plantas**. Epamig, 2007.

SAITO, I. M.; CABELLO, C.; FUKUSHIMA, R. S. Análise da fibra residual do farelo de mandioca após tratamento hidrotérmico. **Revista Raízes e Amidos Tropicais**, v.2, p.1-11, 2006.

SAITO, T., HIROTA, M., TAMURA, N., KIMURA, S., FUKUZUMI, H., HEUX, L., & ISOGAI, A. Individualization of Nano-Sized Plant Cellulose Fibrils by Direct Surface Carboxylation Using

TEMPO Catalyst under Neutral Conditions. **Biomacromolecules**, v. 10, n. 7, p. 1992-1996, 2009.

SAITO, T., KIMURA, S., NISHIYAMA, Y., & ISOGAI, A. Cellulose Nanofibers Prepared by TEMPO-Mediated Oxidation of Native Cellulose. **Biomacromolecules**, v. 8, n. 8, p. 2485-2491, 2007.

SAITO, T., NISHIYAMA, Y., PUTAUX, J. L., VIGNON, M., & ISOGAI, A. Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO-catalyzed oxidation of native cellulose. **Biomacromolecules**, v. 7, p. 1687–1691, 2006.

SAITO, T.; SHIBATA, I.; ISOGAI, A.; SUGURI, N. SUMIKWA, N.; Distribution of carboxylate groups introduced into cotton linters by the TEMPO-mediated oxidation. **Carbohydr. Polym.**, v. 61, p. 414-419, 2005.

SALVADOR, J. O.; MOREIRA, A.; MALAVOLTA, E.; CABRAL, C. P. Influência do alumínio no crescimento e na acumulação de nutrientes em mudas de goiabeira. **Revista brasileira de ciência do solo**, v. 24, n. 4, p. 787-796, 2000.

SANTANA, R. C., PERRECHIL, F. A., SATO, A. C. K., & CUNHA, R. L. Emulsifying properties of collagen fibers: Effect of pH, protein concentration and homogenization pressure. **Food Hydrocolloids**, v. 25, n. 4, p. 604-612, 2011.

SBIAI, A.; KADDAMI, H.; SAUTEREAU, H.; MAAZOUZ, A.; FLEURY, E. TEMPO-mediated oxidation of lignocellulosic fibers from date palm leaves. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, p. 1445-1450, 2011.

SEGAL, L., CREELY, J. J., MARTIN, A. E., & CONRAD, C. M. An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-ray Diffractometer. **Textile Research Journal**, v. 29, n., p. 786-794, 1959.

SHANKAR, S.; RHIM, J.-W. Preparation of nanocellulose from micro-crystalline cellulose: The effect on the performance and properties of agar-based composite films. **Carbohydrate Polymers**, v. 135, p. 18–26, 2016.

SILVA, D. J.; D'ALMEIDA, M. L. O. Nanocristais de celulose. **O Papel**, v. 70, n. 7, p.34-52, 2009.

SIQUEIRA, G., BRAS, J., & DUFRESNE, A. Luffa cylindrica as a lignocellulosic source of fiber, microfibrillated cellulose, and cellulose nanocrystals. **BioResources**, v. 5, n. 2, p.727-740, 2010.

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

SLUITER, A.; HAMES, B.; RUIZ, R.; SACARLATA, C.; SLUITER, J.; TEMPLETON, D. Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass. **NREL. National renewable energy laboratory of analytical procedure**, 2008.

SLUITER, A.; RUIZ, R.; SACARLATA, C.; SLUITER, J.; TEMPLETON, D. **Determination of extractives in biomass**. Nrel. National Renewable energy laboratory of analytical procedure, 2008.

SONI, B.; HASSAN, E. B.; MAHMOUD, B. Chemical isolation and characterization of different cellulose nanofibers from cotton stalks. **Carbohydrate Polymers**, v. 134, p. 581–589, 2015.

SOUZA, M. L.; MENEZES, H.C. Processamentos de amêndoa e torta de castanha-do-brasil e farinha de mandioca: parâmetros de qualidade. **Ciênc. Technol. Aliment.**, v. 24, n. 1, p. 120-128, 2004.

STENSTAD, P.; ANDRESEN, M.; TANEM, B. S.; STENIUS, P. Chemical surface modifications of microfibrillated cellulose. **Cellulose**, v. 15, n. 1, p. 35-45, 2008.

SUN, J. X.; SUN, X. F.; ZHAO, H.; SUN, R. C. Isolation and characterization of cellulose from sugarcane bagasse. **Polymer degradation and stability**, v. 84, n. 2, p. 331-339, 2004.

SUN, X. F.; XU, F.; SUN, R.C.; FOWLER, P.; BAIRD, M.S. Characteristics of degraded cellulose obtained from steam-exploded wheat straw. **Carbohydrate Research**, v. 340, p. 97–106, 2005.

SUN, X.-F., JING, Z., FOWLER, P., WU, Y., & RAJARATNAM, M. Structural characterization and isolation of lignin and hemicelluloses from barley straw. **Industrial Crops and Products**, v. 33, n. 3, p. 588-598, 2011.

TANG, Y.; SHEN, X.; ZHANG, J.; GUO, D.; KONG, F.; ZHANG, N. Extraction of cellulose nano-crystals from old corrugated container fiber using phosphoric acid and enzymatic hydrolysis followed by sonication. **Carbohydrate polymers**, v. 125, p. 360-366, 2015.

TERINTE, N., IBBETT, R., & SCHUSTER, K. C. Overview on Native Cellulose and Microcrystalline Cellulose I Structure Studied by X-Ray Diffraction (WAXD): Comparison between Measurement Techniques. **Lenzinger Berichte**, v. 89, n., p. 118-131, 2011.

TIBOLLA, H. **Produção de nanofibras de celulose por hidrólise enzimática**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, 2014.

TIBOLLA, H., PELISSARI, F. M., & MENEGALLI, F. C. Cellulose nanofibers produced from banana peel by chemical and enzymatic treatment. **LWT - Food Science and Technology**, v. 59, n. 2, Part 2, p. 1311-1318, 2014.

VALADEZ-GONZALEZ, A.; CERVANTES-UC, J. M.; OLAYO, R.; HERRERA-FRANCO, P. J. Effect of fiber surface treatment on the fiber-matrix bond strength of natural fiber reinforced composite. **Compos part B: Eng**, p. 30 - 309, 1999.

VAN SOEST, J. J. G., HULLEMAN, S. H. D., DE WIT, D., & VLIEGENTHART, J. F. G. Changes in the mechanical properties of thermoplastic potato starch in relation with changes in B-type crystallinity. **Carbohydrate Polymers**, v. 29, n. 3, p. 225-232, 1996.

VEIGA, J. P. S.; VALLE, T. L.; FELTRAN, J. C., BIZZO, W. A. Characterization and productivity of cassava waste and its use as an energy source. **Renewable Energy**, v. 93, p. 691-699, 2016.

VICENTINI, N. M., DUPUY, N., LEITZELMAN, M., CEREDA, M. P., & SOBRAL, P. J. A. Prediction of cassava starch edible film properties by chemometric analysis of infrared spectra. **Spectroscopy Letters**, v. 38, n. 6, p. 749-767, 2005.

XU, M.; DAI, H. SUN, X.; WANG, S.; WU, W. Influence of buffer solution on tempo-mediated oxidation. **Bioresources**, v. 7, n.2, p. 1633-1642, 2012.

YU, Y.; LOU, X.; WU, H. Some recent advances in hydrolysis of biomass in hot-compressed water and its comparisons with other hydrolysis methods. **Energy and Fuels**, v.22, p. 46–60, 2008.

ZANON, C. D. **Produção de nanocompósitos: obtenção de nanofibras de celulose de folhas de bananeira via oxidação catalítica**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, 2016.

ZHOU, L.; HE, H.; LI, M. C.; SONG, K.; CHENG, H. N.; WU, Q. Morphological influence of cellulose nanoparticles (CNs) from cottonseed hulls on rheological properties of polyvinyl alcohol/CN suspensions. **Carbohydrate Polymers**, v. 153, p. 445-454, 2016.

APÊNDICE

Apêndice 1: Curvas de fluxos de amostras preliminares de nanofibras obtidas por hidrólise ácida testando diferentes gaps na geometria placas paralelas.

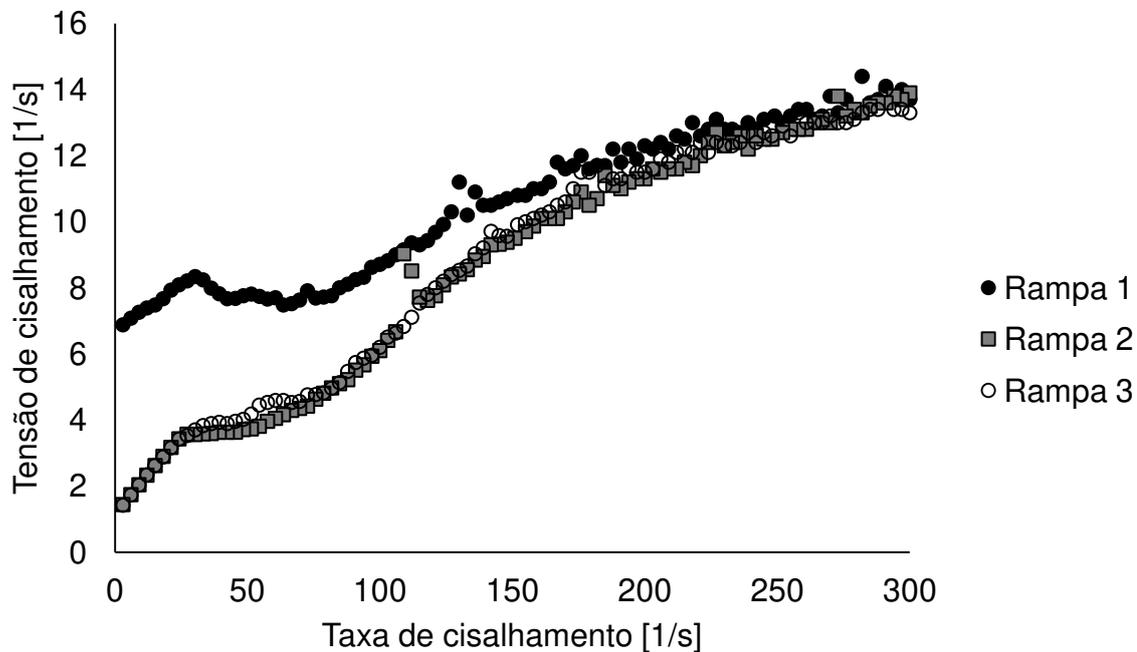


Figura 56 - Curva de fluxo de nanofibras obtidas por hidrólise ácida na geometria de placas paralelas e com gap de 0,2 mm

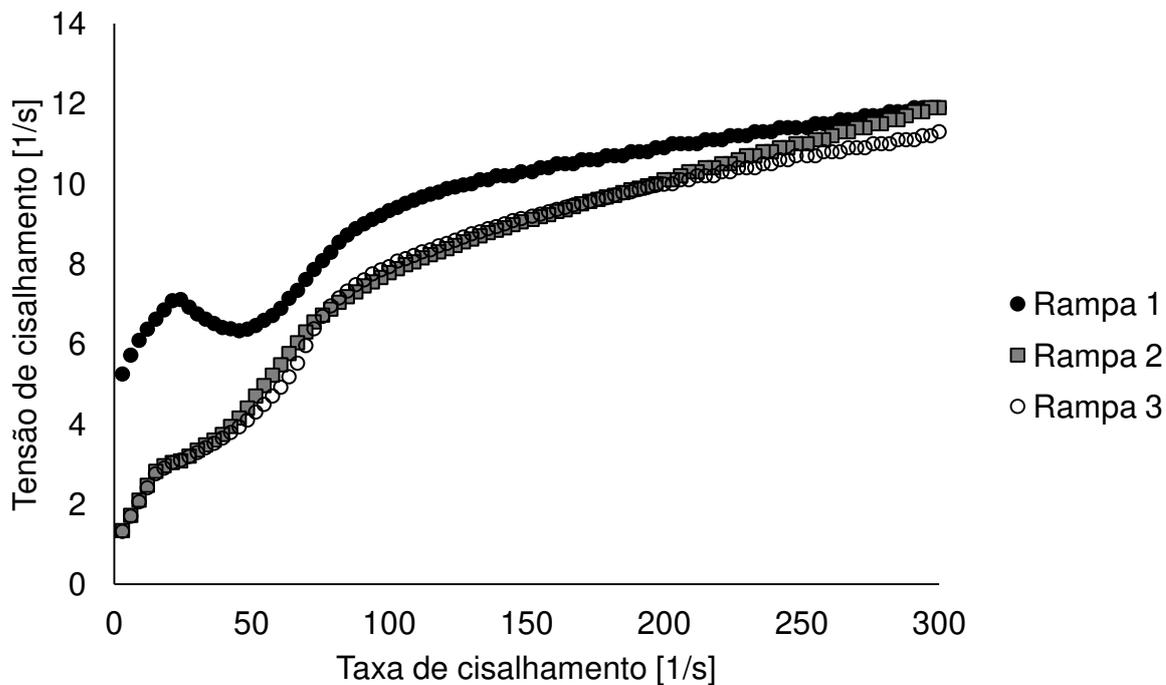


Figura 57 - Curva de fluxo de nanofibras obtidas por hidrólise ácida na geometria de placas paralelas e com gap de 0,3 mm

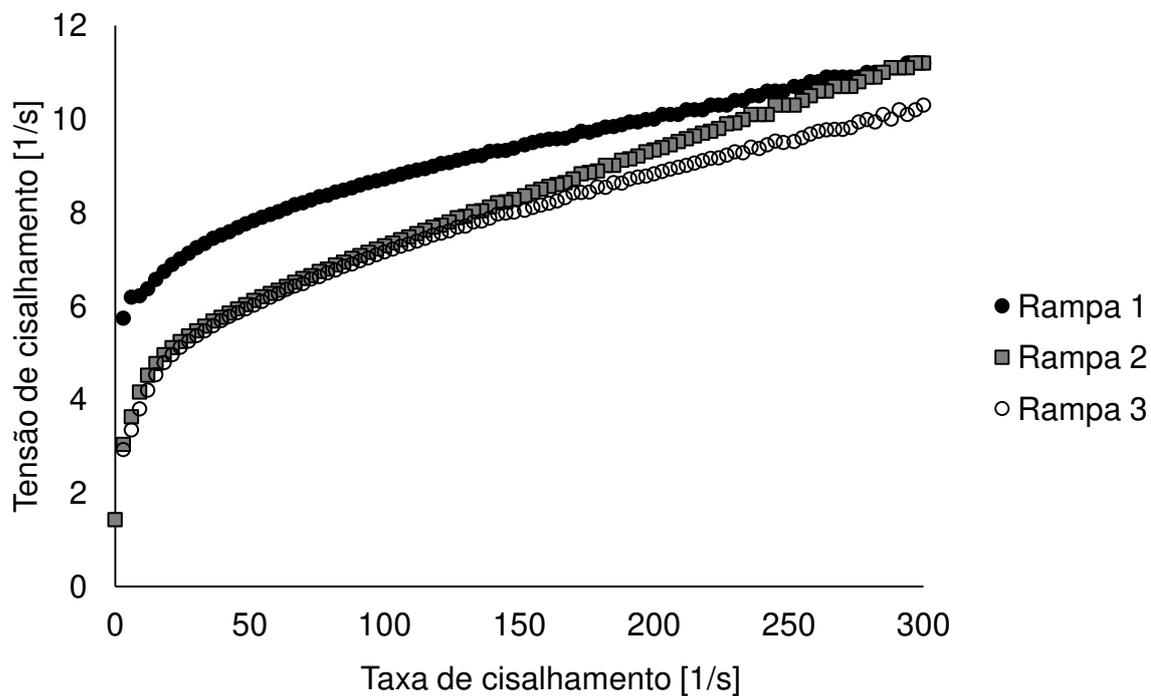


Figura 58 - Curva de fluxo de nanofibras obtidas por hidrólise ácida na geometria de placas paralelas e com gap de 1,5 mm

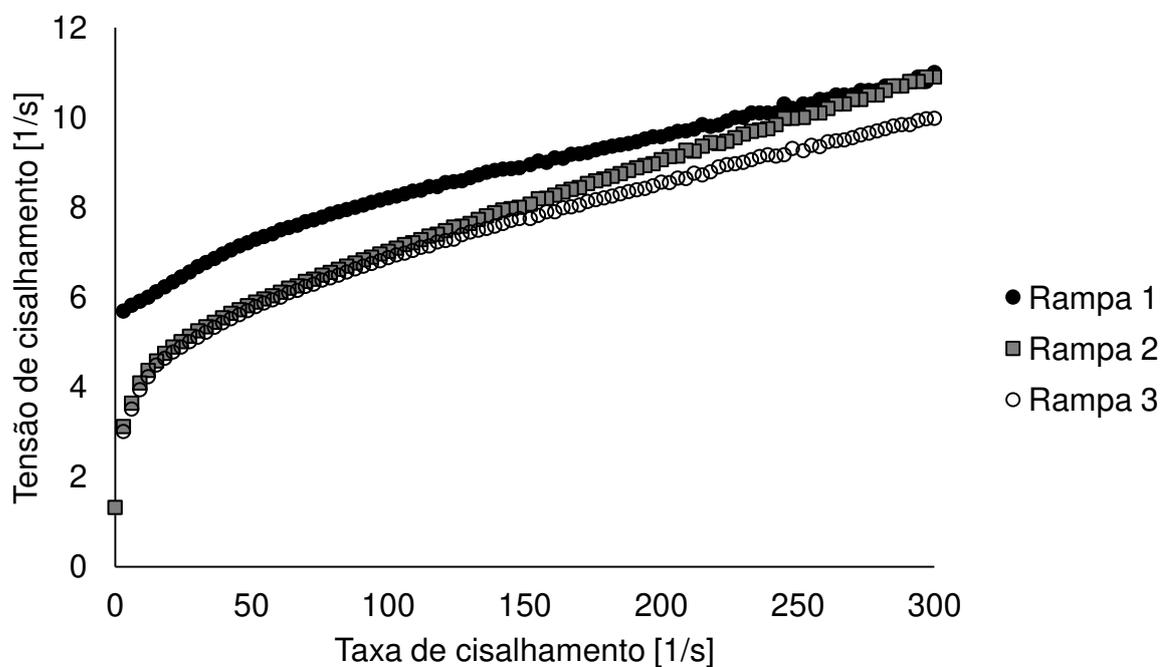


Figura 59 - Curva de fluxo de nanofibras obtidas por hidrólise ácida na geometria de placas paralelas e com gap de 1,7 mm

Apêndice 2: Curvas de varredura de deformação para determinação do intervalo de viscoelasticidade linear das nanofibras de celulose

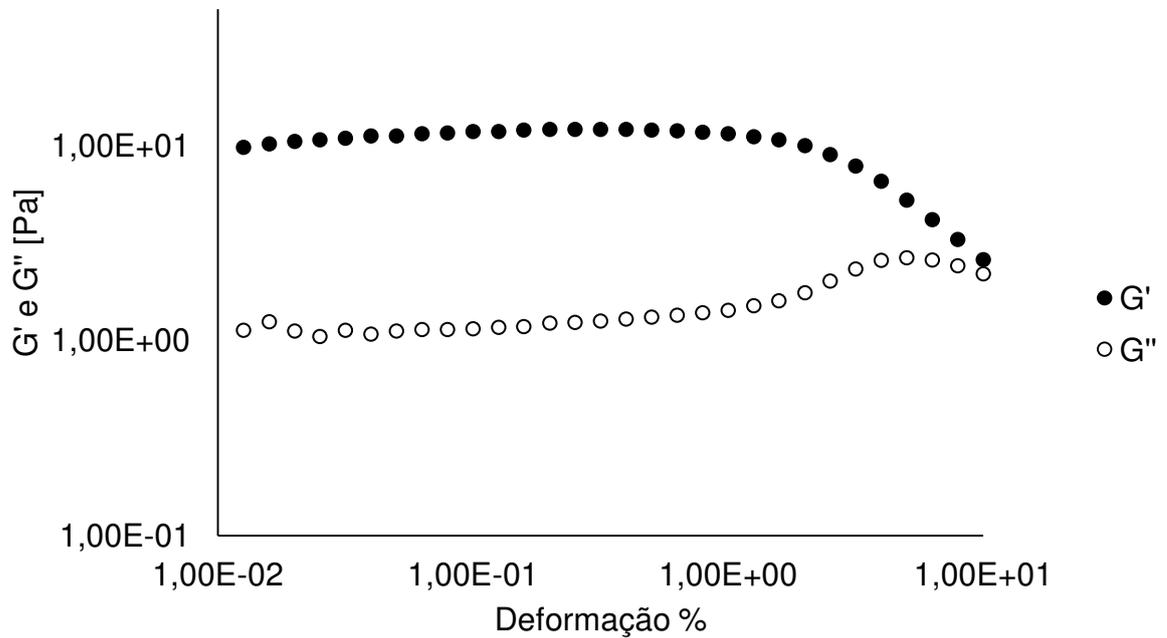


Figura 60 - Curvas de varredura de deformação para determinação do intervalo de viscoelasticidade linear da suspensão aquosa com 1 % (m/m) de nanofibras de celulose obtidas por hidrólise ácida e sonificação

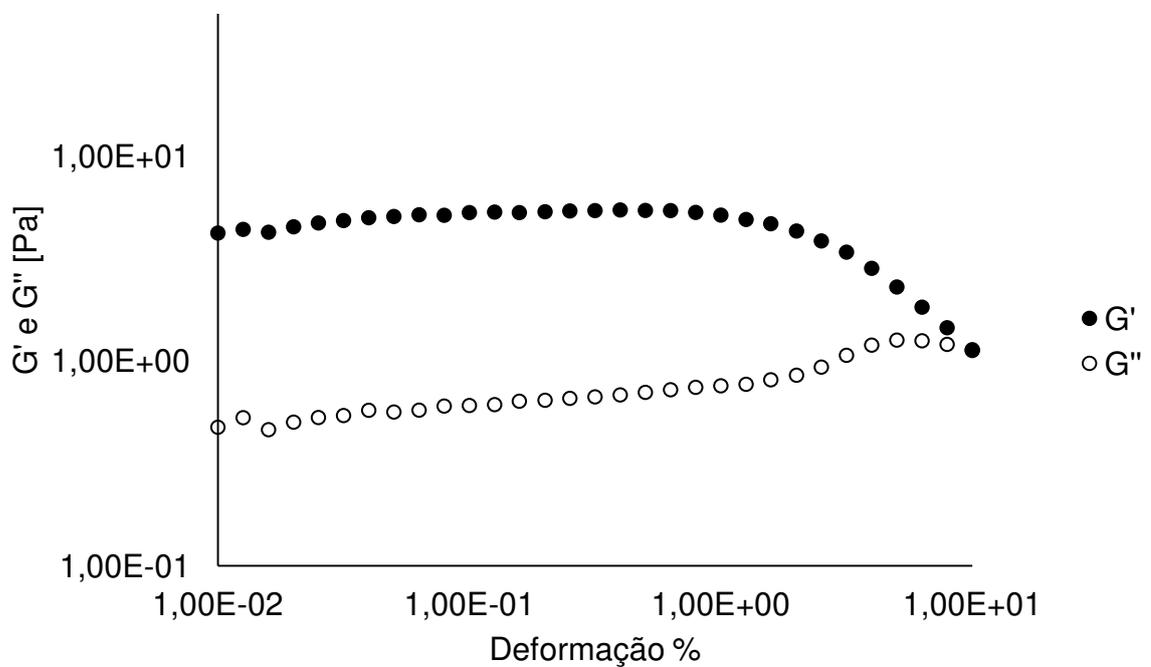


Figura 61 - Curvas de varredura de deformação para determinação do intervalo de viscoelasticidade linear da suspensão aquosa com 1 % (m/m) de nanofibras de celulose obtidas por hidrólise ácida sem sonificação

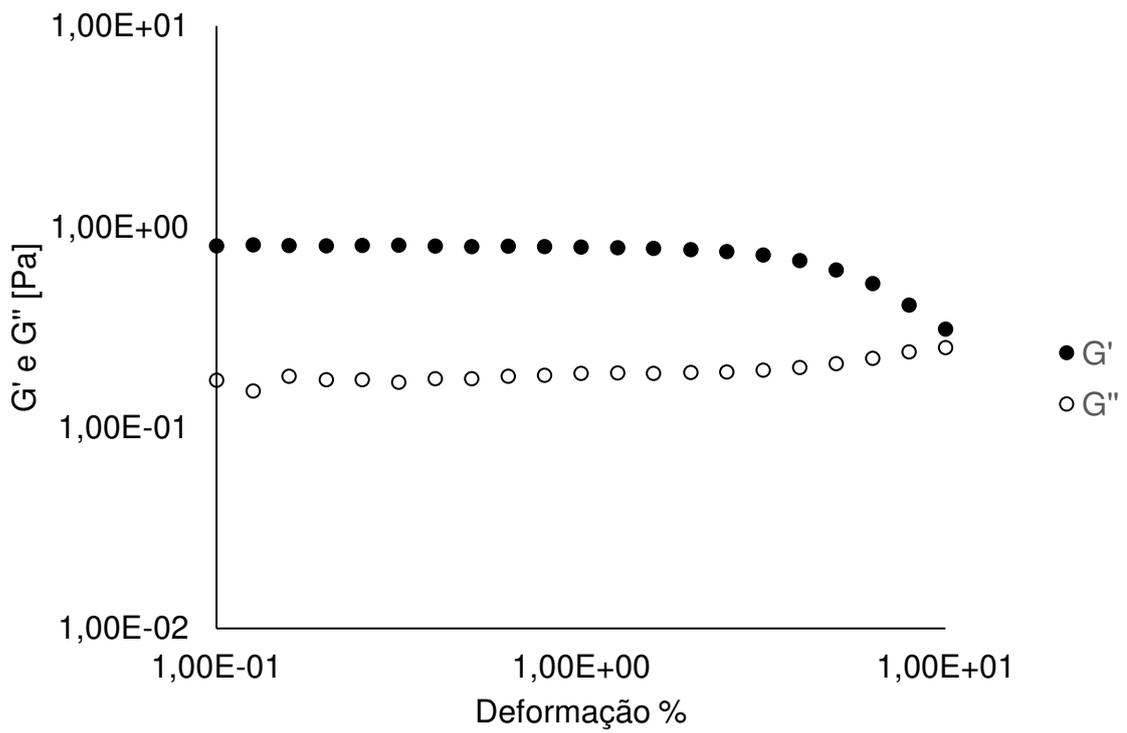


Figura 62 - Curvas de varredura de deformação para determinação do intervalo de viscoelasticidade linear da suspensão aquosa com 1 % (m/m) de nanofibras de celulose obtidas por oxidação catalítica e sonificação

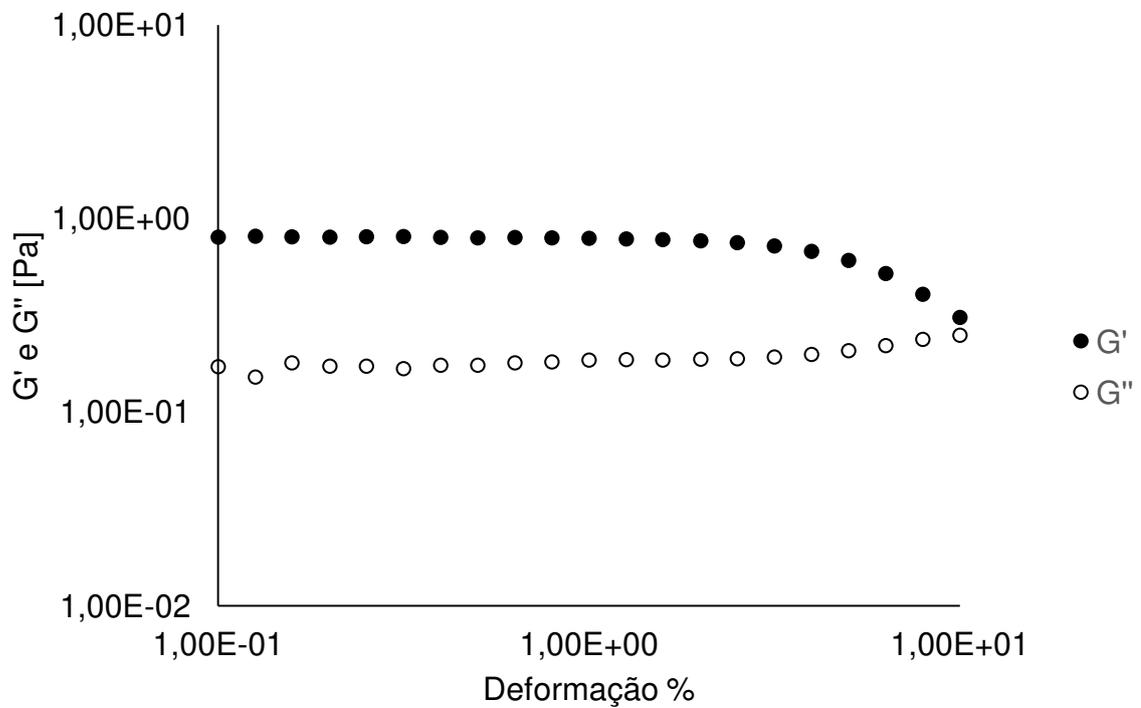


Figura 63 - Curvas de varredura de deformação para determinação do intervalo de viscoelasticidade linear da suspensão aquosa com 1 % (m/m) de nanofibras de celulose obtidas por oxidação catalítica sem sonificação

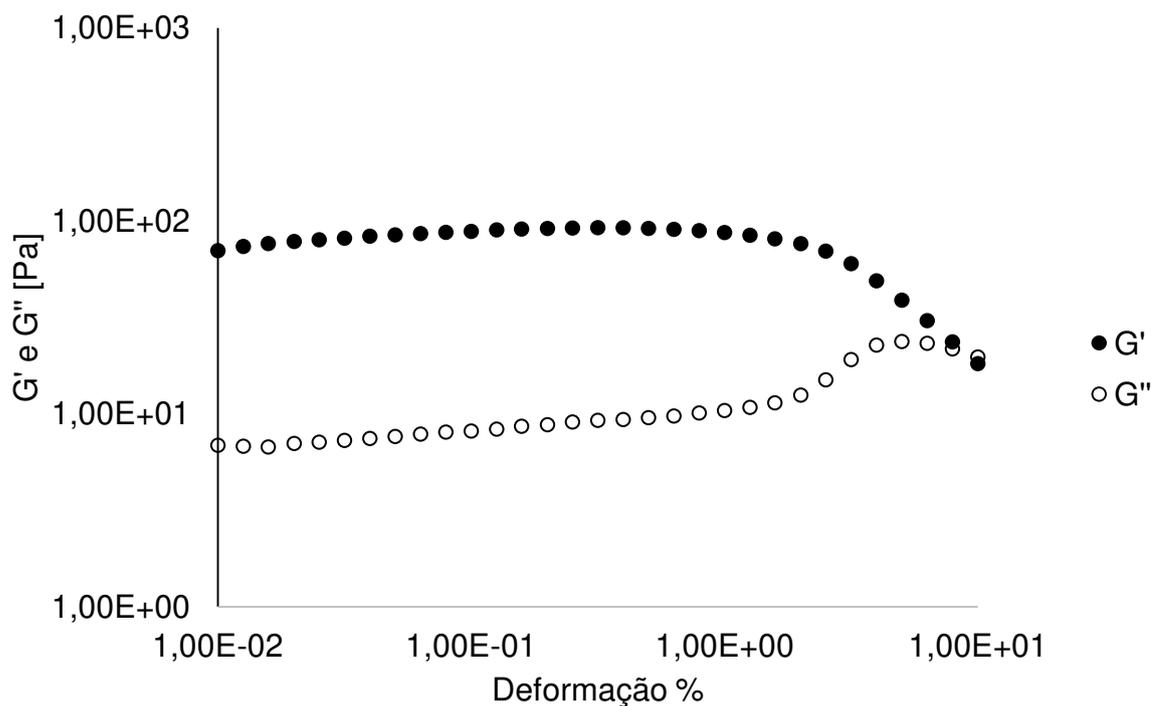


Figura 64 - Curvas de varredura de deformação para determinação do intervalo de viscoelasticidade linear da suspensão aquosa com 1,8 % (m/m) de nanofibras de celulose obtidas por hidrólise ácida e sonificação

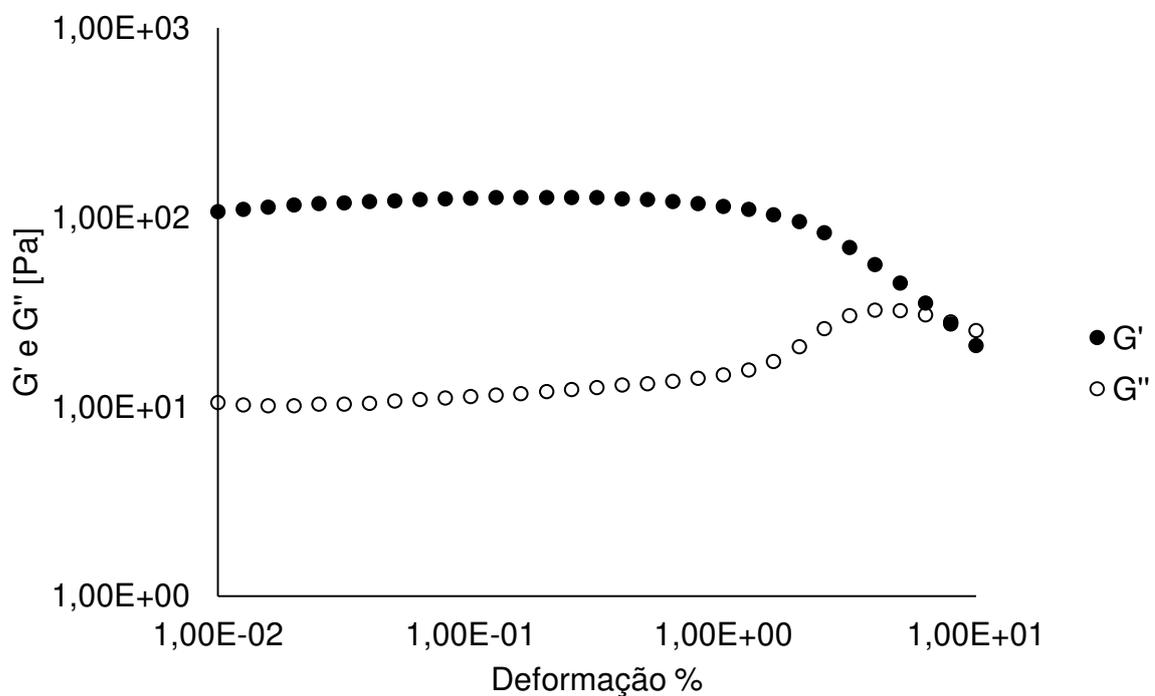


Figura 65 - Curvas de varredura de deformação para determinação do intervalo de viscoelasticidade linear da suspensão aquosa com 1,8 % (m/m) de nanofibras de celulose obtidas por hidrólise ácida sem sonificação

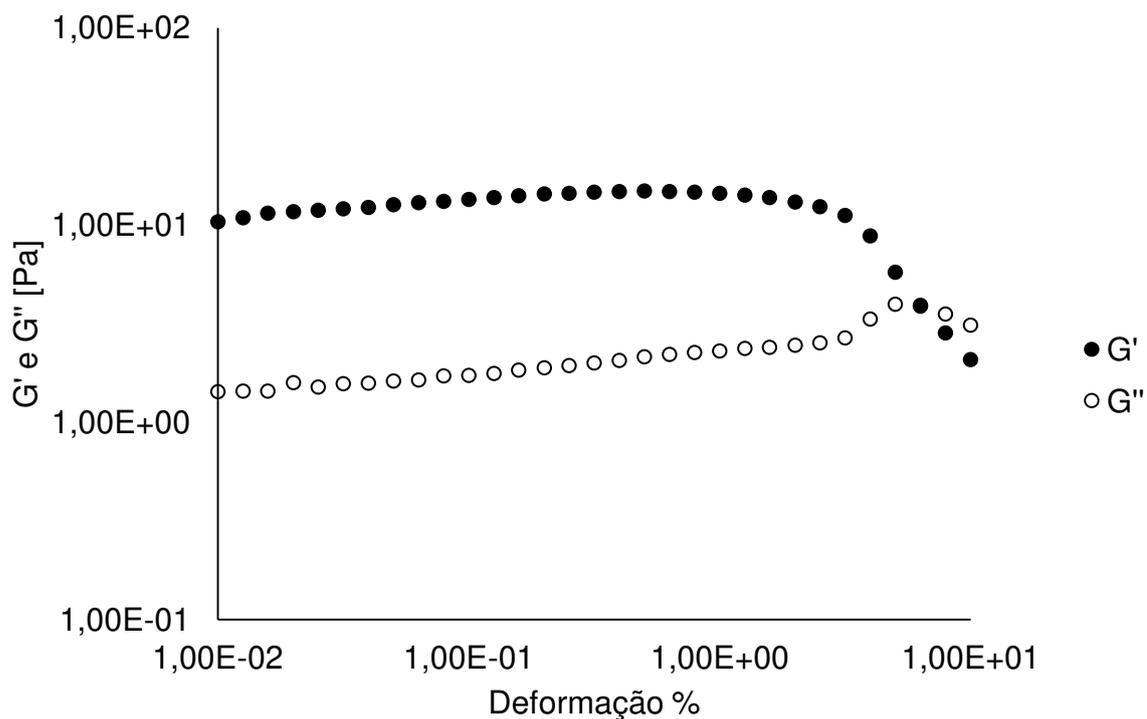


Figura 66 - Curvas de varredura de deformação para determinação do intervalo de viscoelasticidade linear da suspensão aquosa com 1,8 % (m/m) de nanofibras de celulose obtidas por oxidação catalítica e sonificação

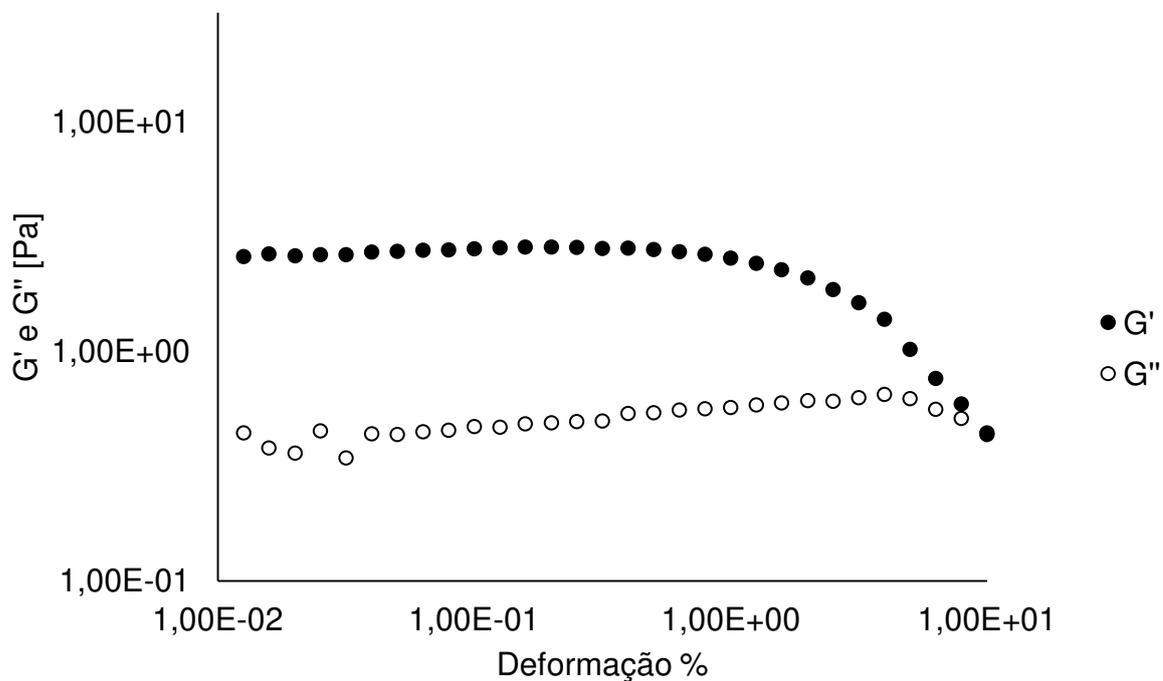


Figura 67 - Curvas de varredura de deformação para determinação do intervalo de viscoelasticidade linear da suspensão aquosa com 1,8 % (m/m) de nanofibras de celulose obtidas por oxidação catalítica sem sonificação

Apêndice 3: Curvas de fluxo das diferentes suspensões de nanofibras de celulose em diferentes concentrações

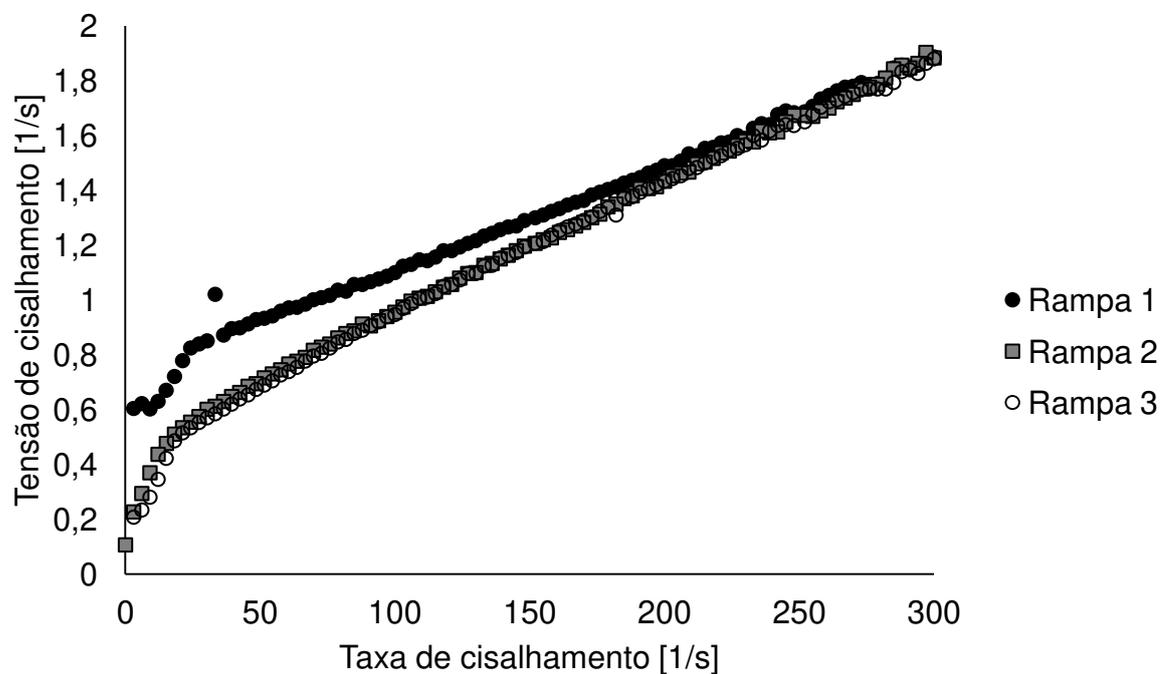


Figura 68 - Curvas de escoamento em relação a taxa de cisalhamento da suspensão aquosa com 1 % (m/m) de nanofibras de celulose obtida por hidrólise ácida e sonificação

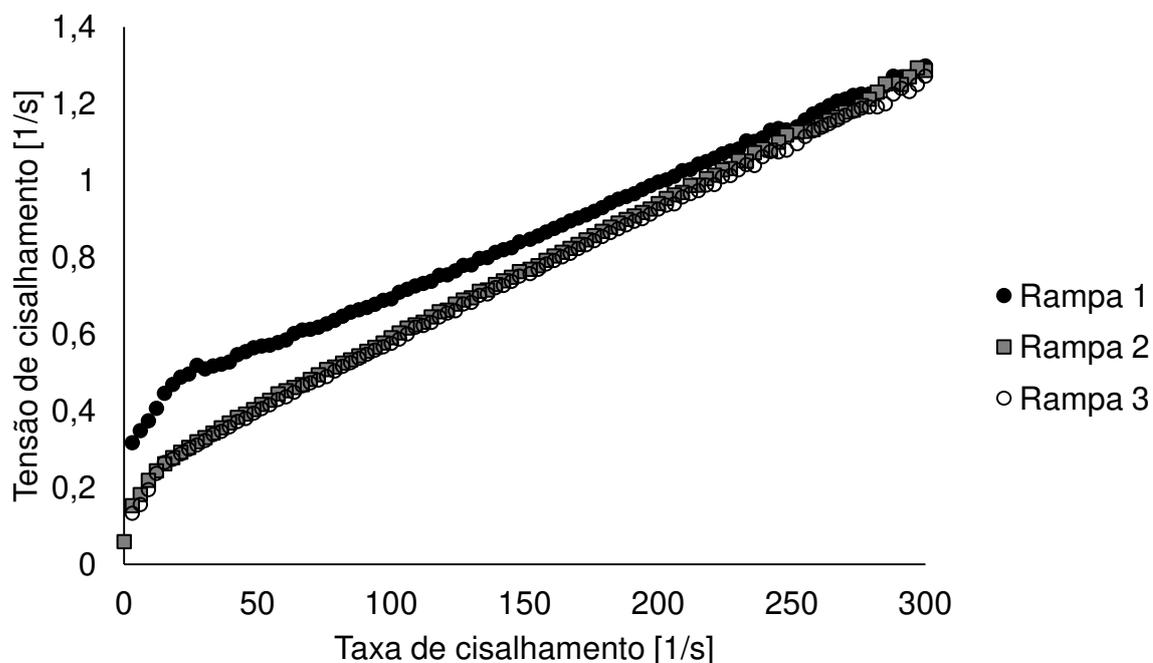


Figura 69 - Curvas de escoamento em relação a taxa de cisalhamento da suspensão aquosa com 1 % (m/m) de nanofibras de celulose obtida por hidrólise ácida sem sonificação

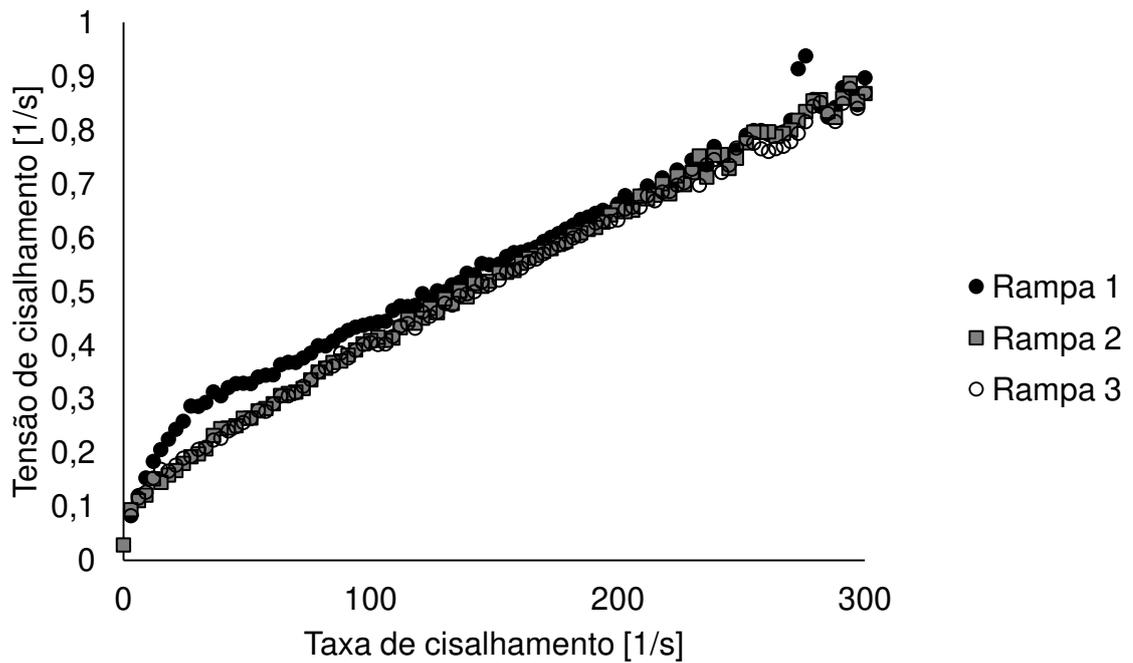


Figura 70 - Curvas de escoamento em relação a taxa de cisalhamento da suspensão aquosa com 1 % (m/m) de nanofibras de celulose obtida por oxidação catalítica e sonificação

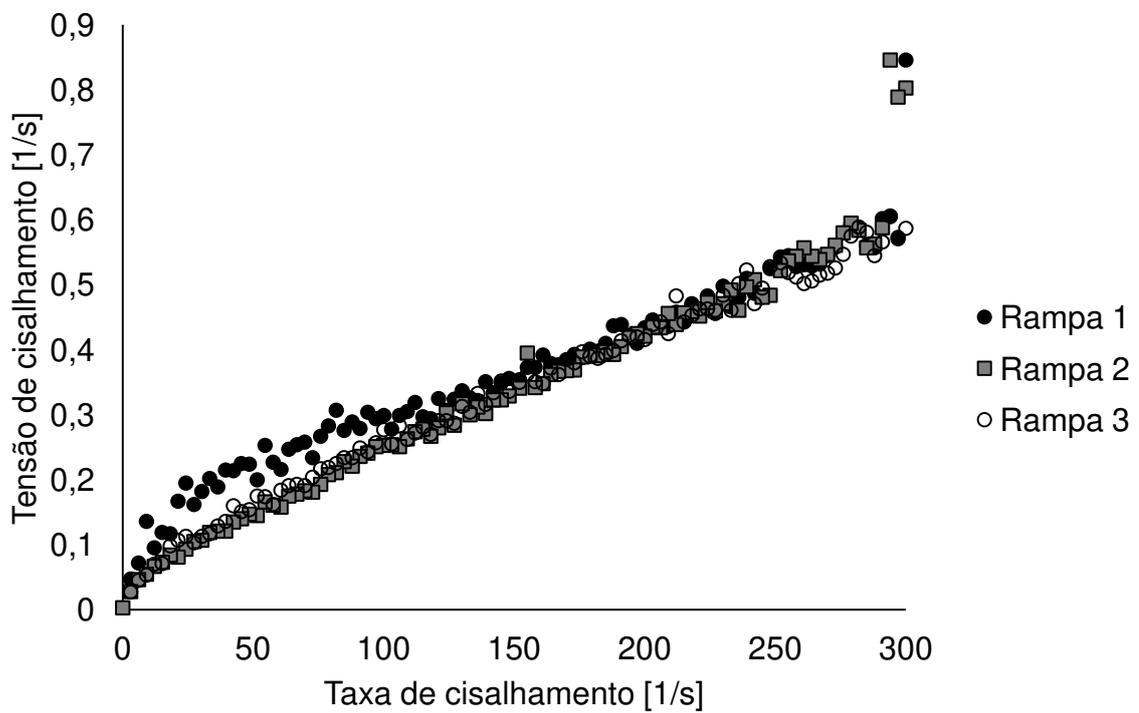


Figura 71 - Curvas de escoamento em relação a taxa de cisalhamento da suspensão aquosa com 1 % (m/m) de nanofibras de celulose obtida por oxidação catalítica sem sonificação

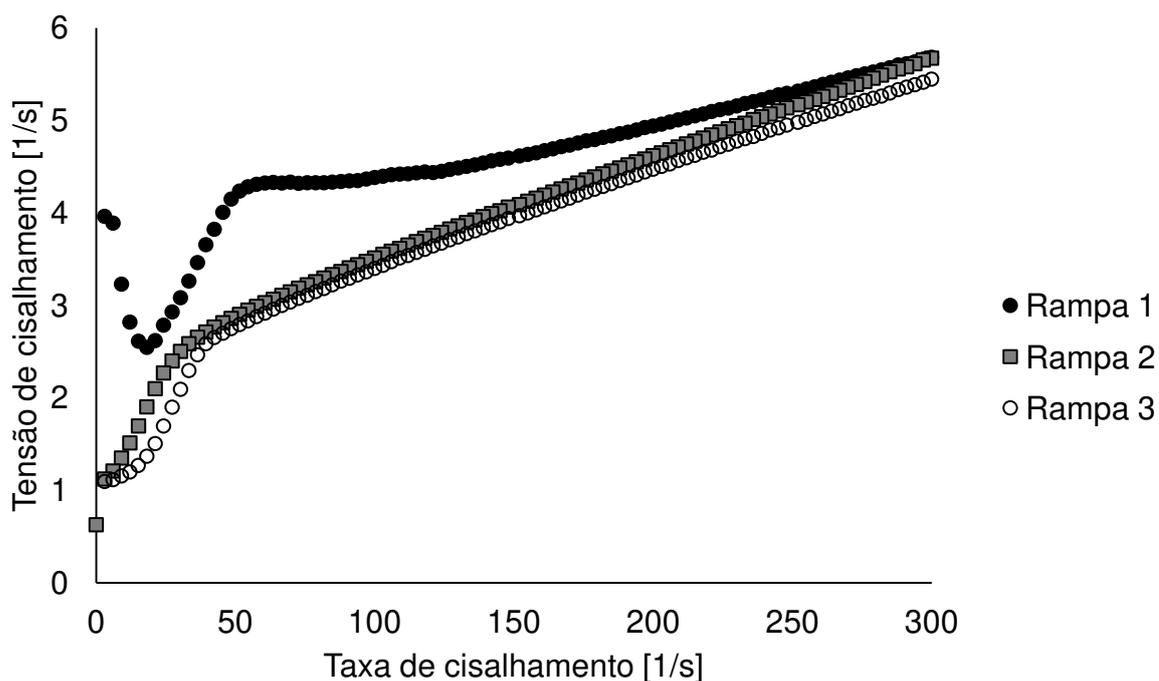


Figura 72 - Curvas de escoamento em relação a taxa de cisalhamento da suspensão aquosa com 1,8 % (m/m) de nanofibras de celulose obtida por hidrólise ácida e sonificação

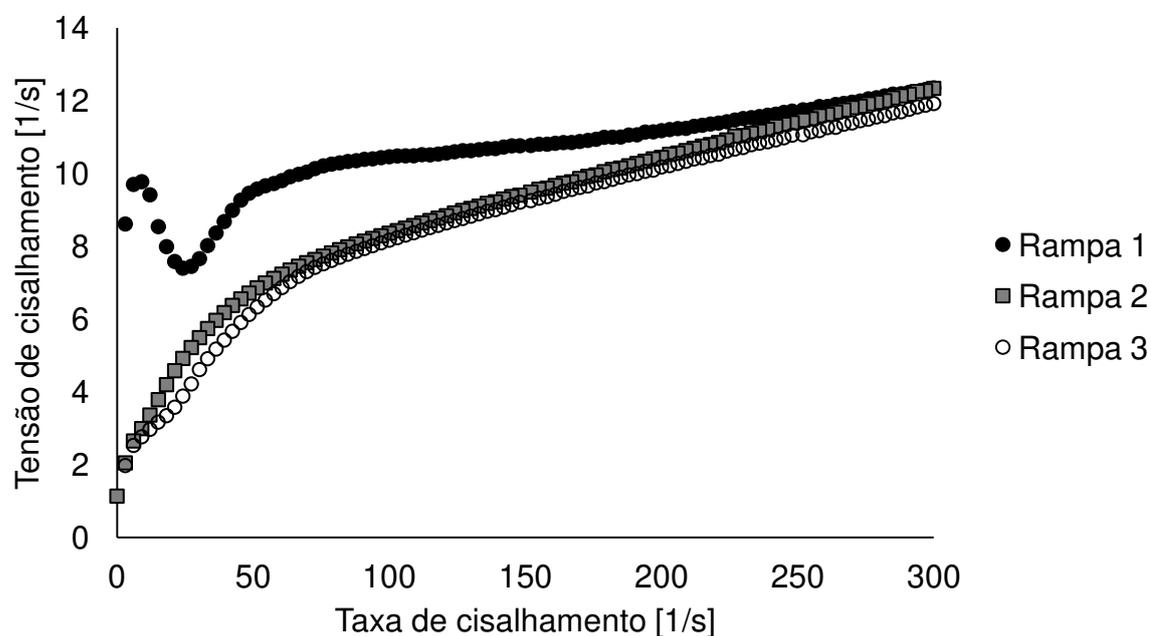


Figura 73 - Curvas de escoamento em relação a taxa de cisalhamento da suspensão aquosa com 1,8 % (m/m) de nanofibras de celulose obtida por hidrólise ácida sem sonificação

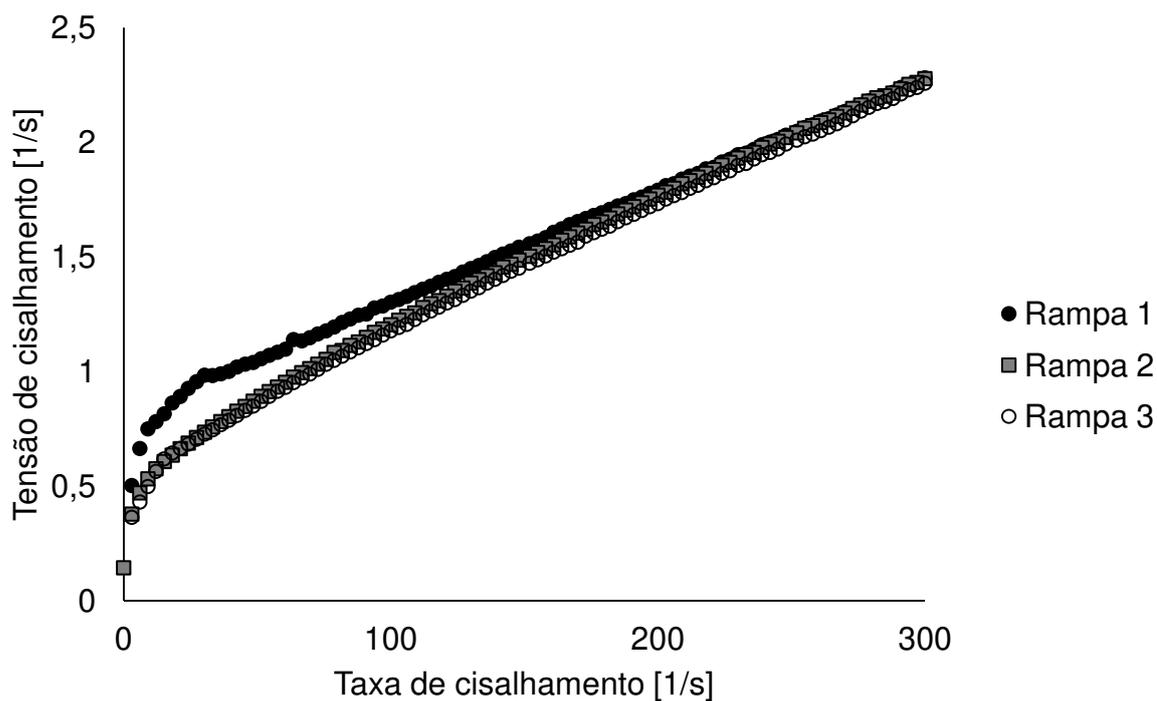


Figura 74 - Curvas de escoamento em relação a taxa de cisalhamento da suspensão aquosa com 1,8 % (m/m) de nanofibras de celulose obtida por oxidação cartalítica e sonificação

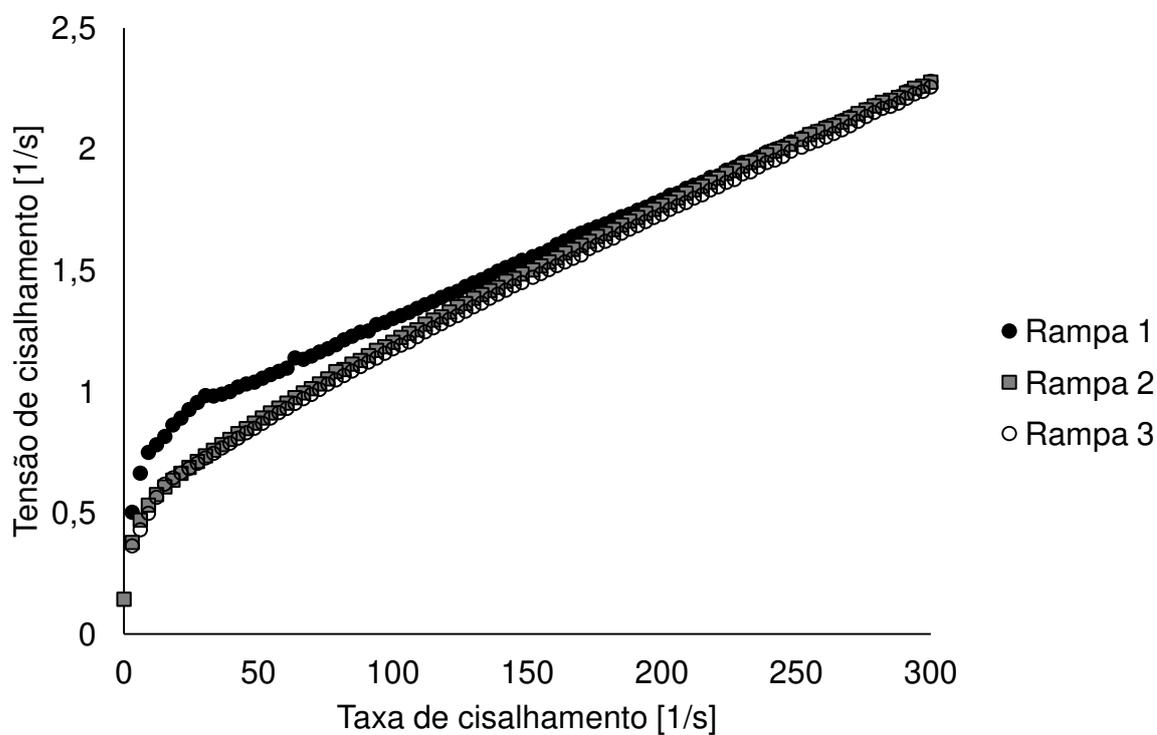


Figura 75 - Curvas de escoamento em relação a taxa de cisalhamento da suspensão aquosa com 1,8 % (m/m) de nanofibras de celulose obtida por oxidação cartalítica sem sonificação

Apêndice 4: Curvas de viscosidade em relação a taxa de cisalhamento das amostras de nanofibras de celulose em diferentes concentrações

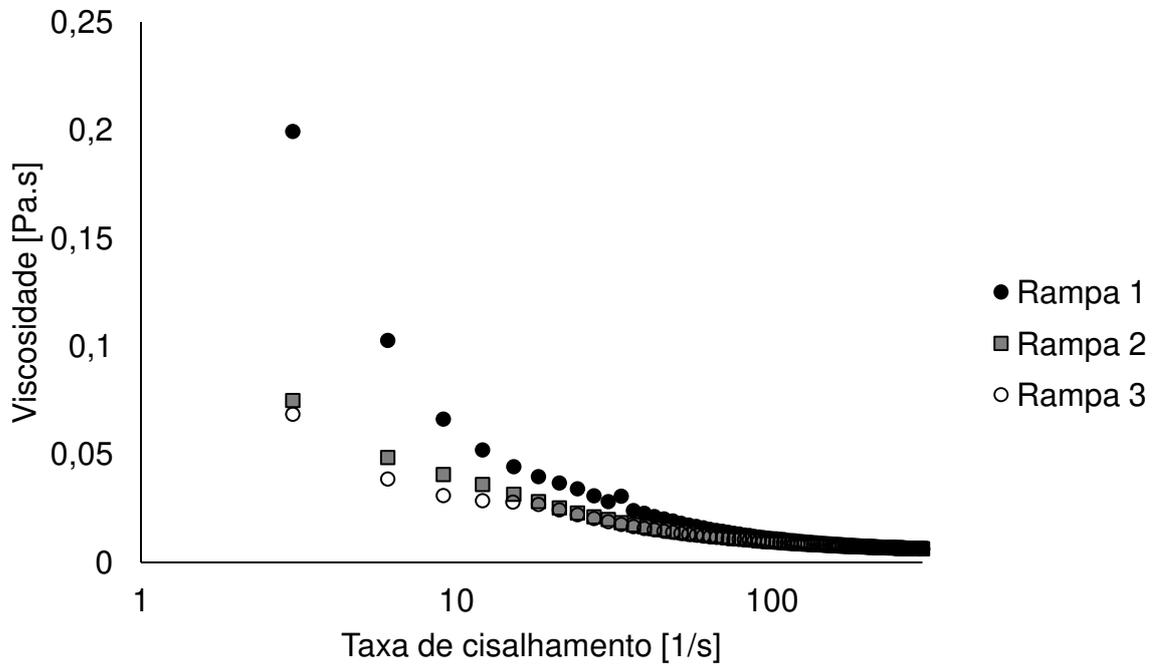


Figura 76 - Curvas de viscosidade em relação a taxa de cisalhamento da suspensão aquosa com 1 % (m/m) de nanofibras de celulose obtida por hidrólise ácida com sonificação

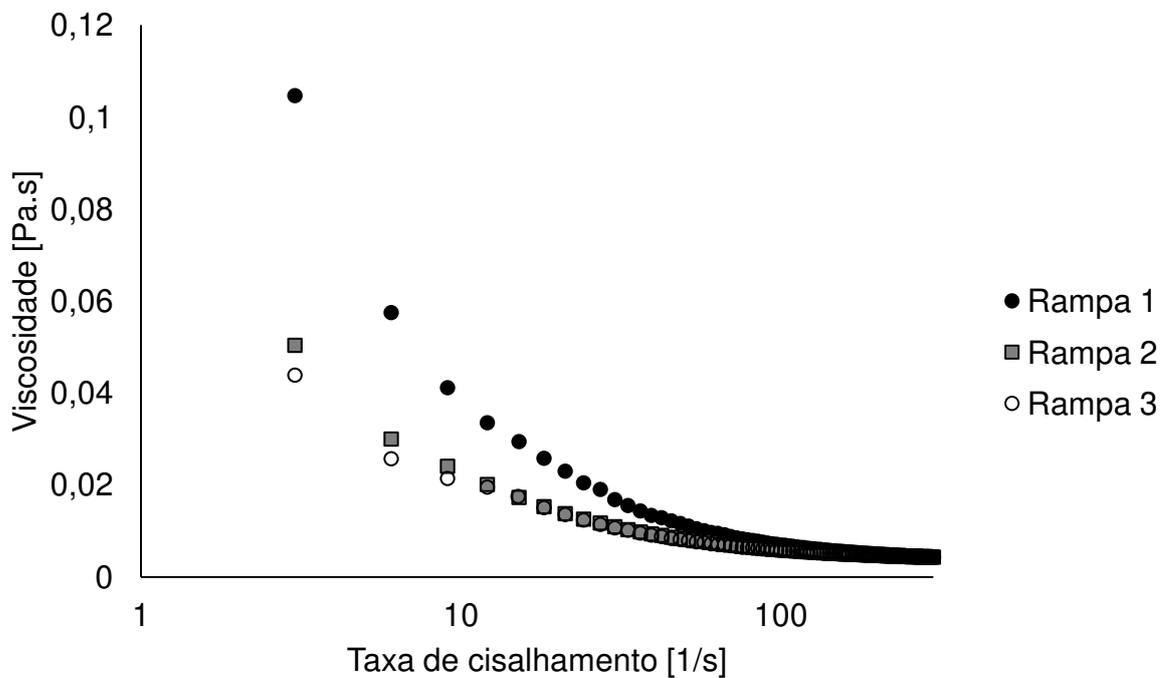


Figura 77 - Curvas de viscosidade em relação a taxa de cisalhamento da suspensão aquosa com 1 % (m/m) de nanofibras de celulose obtida por hidrólise ácida sem sonificação

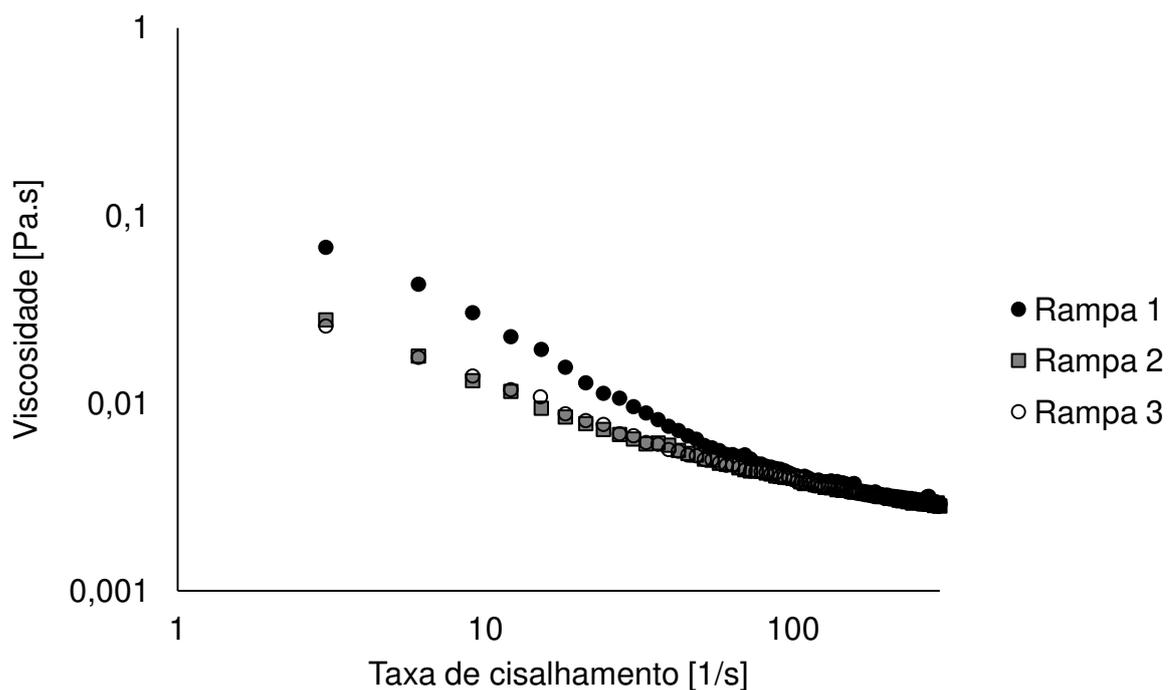


Figura 78 - Curvas de viscosidade em relação a taxa de cisalhamento da suspensão aquosa com 1 % (m/m) de nanofibras de celulose obtida por oxidação catalítica com sonificação

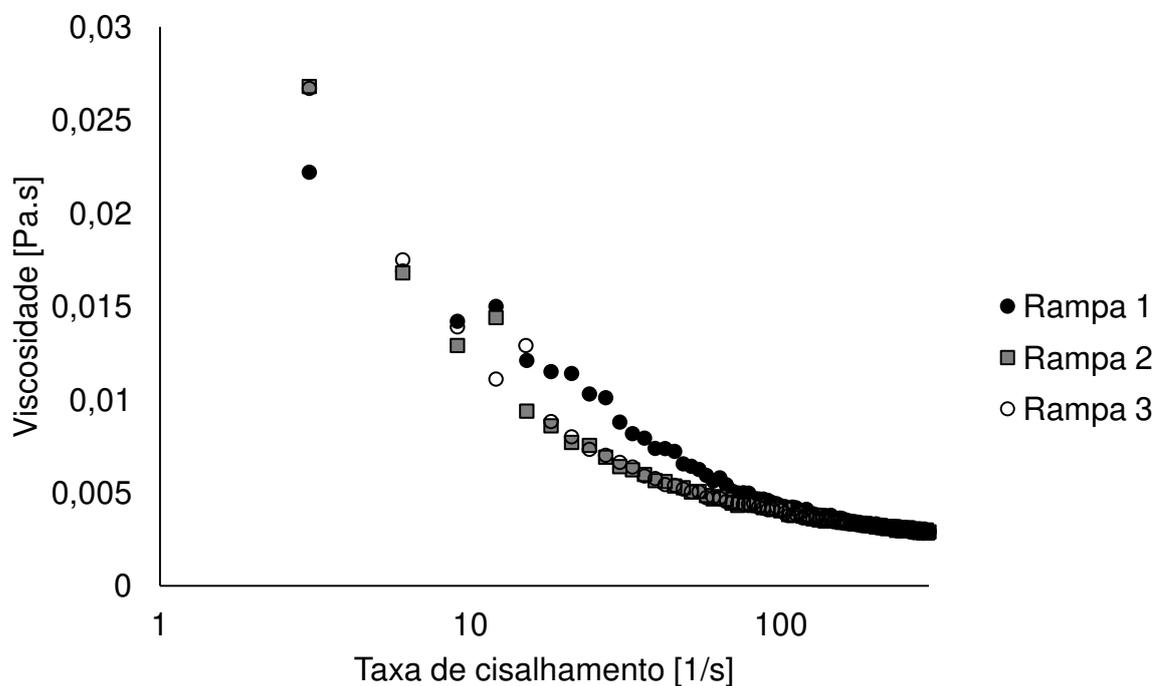


Figura 79 - Curvas de viscosidade em relação a taxa de cisalhamento da suspensão aquosa com 1 % (m/m) de nanofibras de celulose obtida por oxidação catalítica sem sonificação

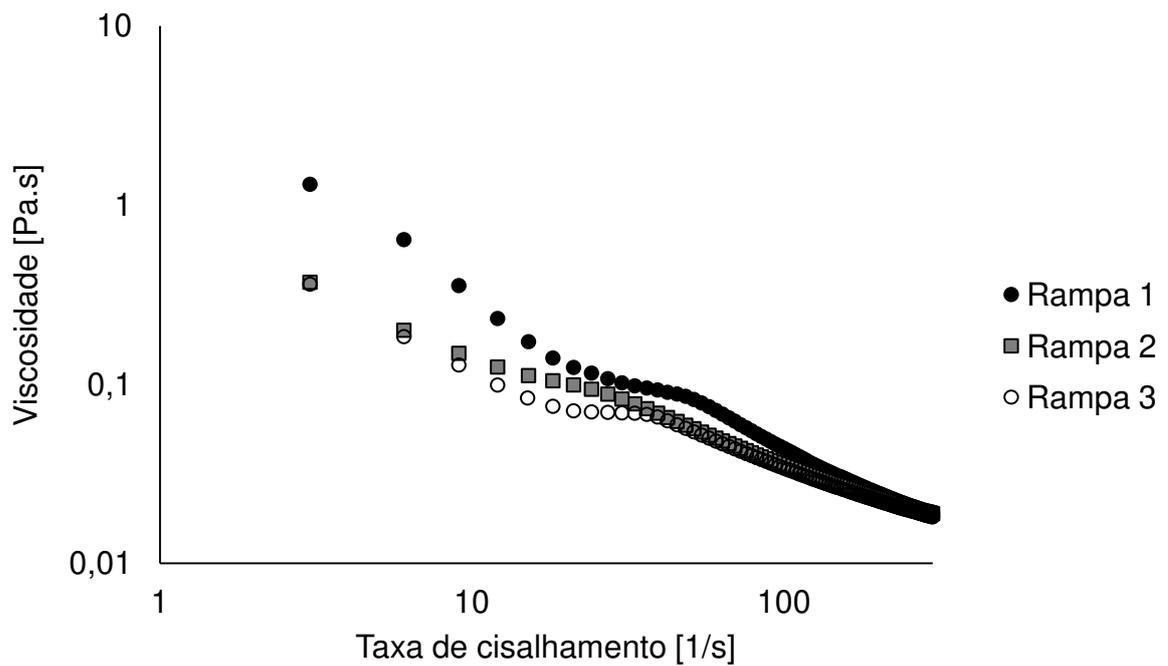


Figura 80 - Curvas de viscosidade em relação a taxa de cisalhamento da suspensão aquosa com 1,8 % (m/m) de nanofibras de celulose obtida por hidrólise ácida com sonificação

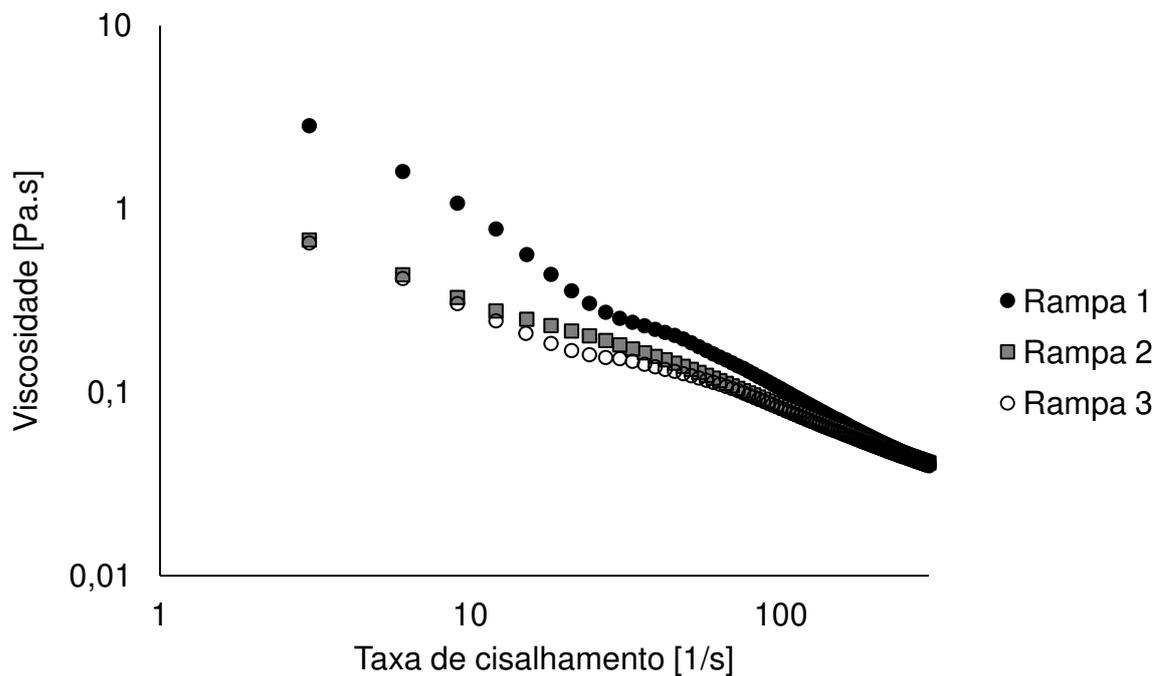


Figura 81 - Curvas de viscosidade em relação a taxa de cisalhamento da suspensão aquosa com 1,8 % (m/m) de nanofibras de celulose obtida por hidrólise ácida sem sonificação

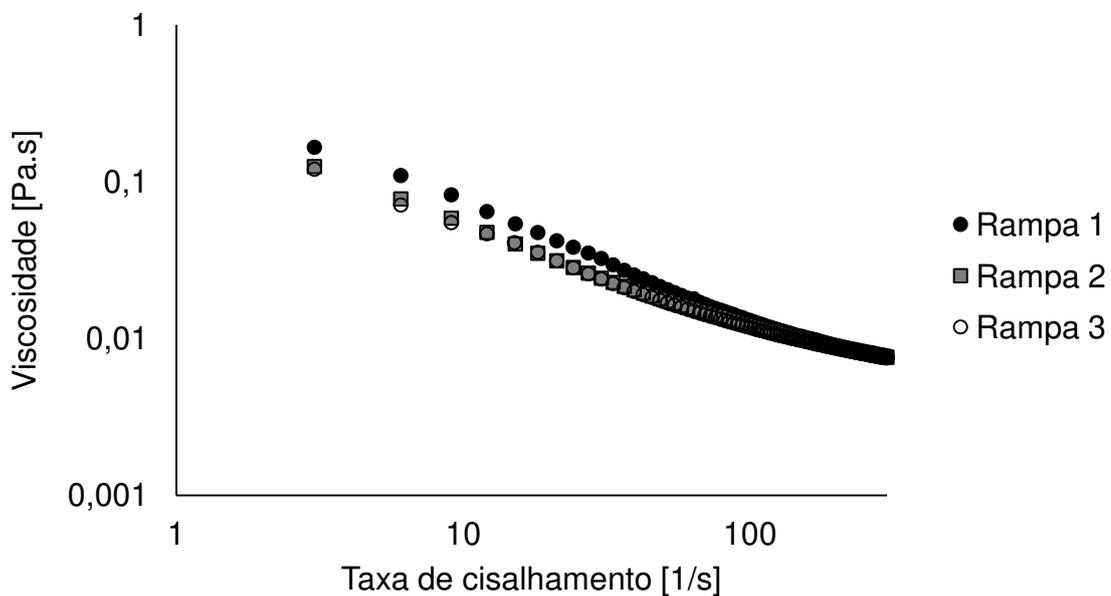


Figura 82 - Curvas de viscosidade em relação a taxa de cisalhamento da suspensão aquosa com 1,8 % (m/m) de nanofibras de celulose obtida por oxidação catalítica com sonificação

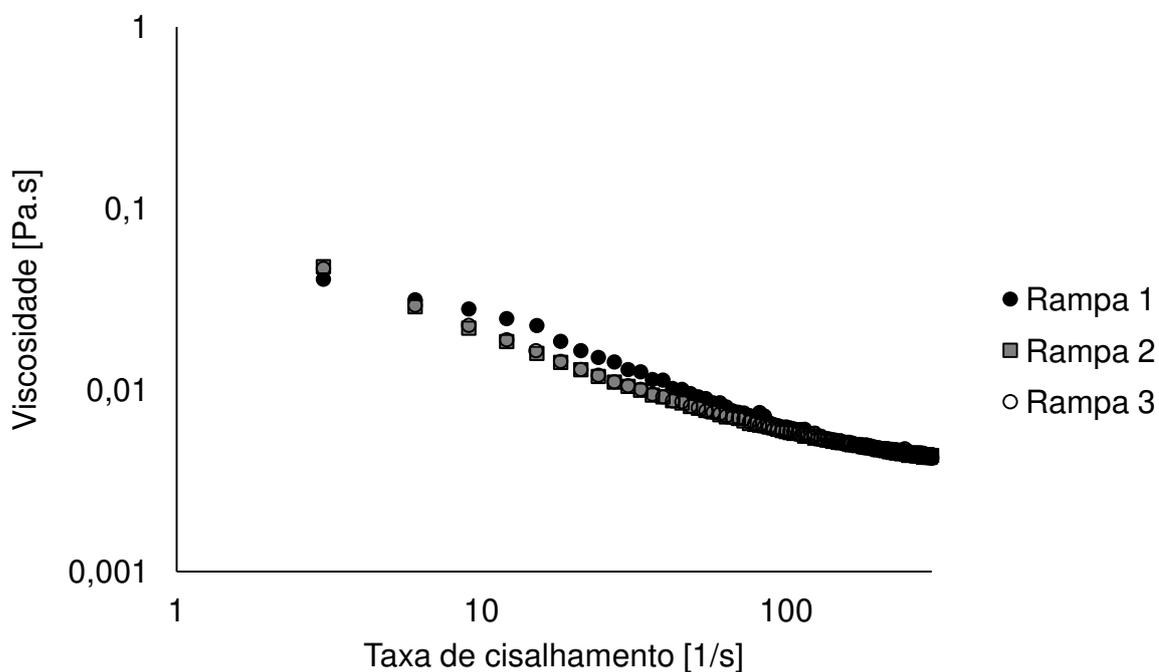


Figura 83 - Curvas de viscosidade em relação a taxa de cisalhamento da suspensão aquosa com 1,8 % (m/m) de nanofibras de celulose obtida por oxidação catalítica sem sonificação