

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCELULOSE E AMIDO A PARTIR DO CAROÇO DA MANGA VISANDO A PRODUÇÃO DE BIONANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

E.M.S. Cordeiro^{1*}, G.I. Figueiredo², C.P. Magalhães³,
M.S.M. Souza Filho⁴, M.F. Rosa⁴, E. N. Ito⁵

¹*Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – UFRN*

²*Universidade Federal do Ceará – UFC, Fortaleza/CE*

³*Instituto Federal do Ceará – IFCE, Fortaleza/CE*

⁴*Embrapa Agroindústria Tropical, Fortaleza/CE*

⁵*Depto de Engenharia de Materiais - UFRN, Natal/RN*

**Av. Senador Salgado Filho, 3000, Lagoa Nova, CEP.: 59078-970, Natal, Rio Grande do Norte, Brasil. Email: ednamsc86@yahoo.com.br*

RESUMO

Neste estudo foi realizada a caracterização química e termogravimétrica das fibras extraídas do tegumento fibroso do caroço da manga Tommy Atkins, bem como a caracterização morfológica da nanocelulose. O amido extraído das amêndoas do caroço da manga foi caracterizado por análises químicas, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e termogravimetria. O amido e a nanocelulose apresentaram-se como uma opção tecnológica para agregação de valor aos resíduos gerados no processamento agroindustrial desta fruta.

Palavras-chave: amido, nanocelulose, resíduos, bionanocompósitos.

INTRODUÇÃO

O Brasil encontra-se entre os principais produtores mundiais de manga (*Mangifera indica* L.) e produziu, em 2010, um total de aproximadamente 1,2 milhões de toneladas dessa fruta⁽¹⁾. Parte dessa produção é absorvida pela agroindústria, a qual pode gerar uma elevada quantidade de resíduos anualmente. A obtenção de nanocelulose e amido a partir do caroço da manga para produção de bionanocompósitos poliméricos surgem como alternativa para agregar valor a estes resíduos.

Nanocristais de celulose, comumente referidos como *nanowhiskers* ou nanocelulose, podem ser obtidos de várias fontes. O interesse por *nanowhiskers* de celulose provenientes de fontes renováveis tem crescido por causa das características mecânicas excepcionais desses materiais, dos benefícios ambientais e do baixo custo⁽²⁾.

Polímeros naturais, tais como o amido, são interessantes matérias primas para serem utilizados como matriz em biocompósitos devido a sua biodegradabilidade e baixo custo. Além disso, o amido possui grupos polares que podem interagir com as hidroxilas da nanocelulose e, assim, resultar em um material com boa propriedade mecânica. Lu *et al.* (2005, citado por SILVA e D'ALMEIDA, 2009)⁽³⁾ estudaram o efeito da concentração de *whiskers* de línter de algodão variando de 0% a 30% em filmes de matriz glicerol-amido plastisado nas características de resistências térmica, mecânica e à água e observaram que a resistência aumentou de 2,5 para 7,8 MPa, e o módulo de Young aumentou de 36 para 301 MPa.

Neste trabalho foram obtidos nanocelulose e amido a partir dos caroços de manga *Tommy Atkins*. As fibras foram caracterizadas quimicamente e termicamente antes de obter a nanocelulose, e esta foi analisada por microscopia eletrônica de transmissão. O amido extraído foi caracterizado por análise química, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e termogravimetria.

MATERIAIS E MÉTODOS

Extração de amido e nanocelulose

O amido foi isolado das amêndoas do caroço da manga conforme Singh *et al.* (2004)⁽⁴⁾ com modificações e a nanocelulose foi obtida do tegumento fibroso do caroço da manga segundo metodologia adaptada de Orts *et al.* (2005)⁽⁵⁾. A extração do amido e a obtenção da nanocelulose foram realizadas conforme o fluxograma (Figura 1).

Caracterização química das fibras vegetais

As fibras brutas e tratadas foram caracterizada quimicamente, quanto aos teores de cinzas⁽⁶⁾, extrativos⁽⁷⁾, lignina insolúvel⁽⁸⁾, hemicelulose (determinado pela diferença entre teor de holocelulose⁽⁹⁾ e alfacelulose) e alfacelulose⁽¹⁰⁾.

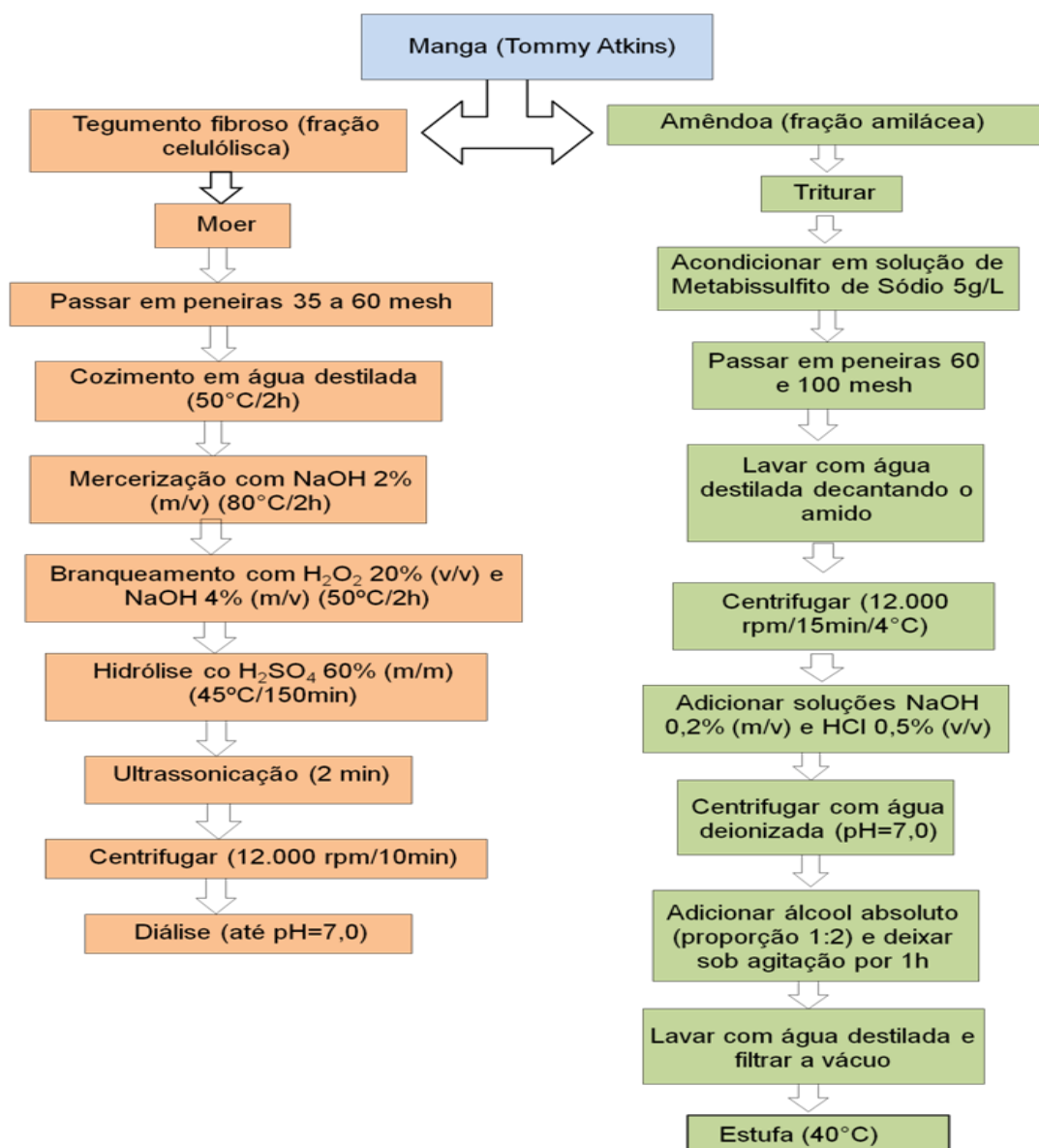


Fig. 1 – Fluxograma do processo de extração de nanocelulose e amido partindo de caroços de manga.

Caracterização morfológica da nanocelulose

A nanocelulose foi diluída em água na proporção de 1/8, sonicada por 30 min antes de pingar uma gota sobre grades de níquel de 300 mesh e recoberta com filme (Formvar). A gota permaneceu por 2 min e após foi colocada uma gota de acetato de uranila a 20% sobre a grade repetindo-se o procedimento mais duas vezes. Após 24 h de secagem, as grades foram analisadas em microscópio eletrônico de transmissão (MET; FEI Morgani 268D).

Análise térmica

A análise termogravimétrica do amido e das fibras foi conduzida sob atmosfera de nitrogênio (50 mL min^{-1}), utilizando analisador termogravimétrico Mettler Toledo modelo TGA/SDTA 851, a uma taxa de aquecimento de $20 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ de 25-800 $^{\circ}\text{C}$.

Caracterização amido

O amido extraído foi avaliado quanto ao teor de umidade, cinzas, lipídeos, proteínas, amido total⁽¹¹⁾. O amido foi caracterizado quanto ao conteúdo de amilose, conforme descrito na norma ISO 6647⁽¹²⁾.

Na análise morfológica do amido, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca HITACHI TM 3000, magnificação 15 - 30000x, tensão aceleração 5kV e 15kV, e filamento de tungstênio.

As amostras de amido foram submetidas a um difratômetro de raios X (Xpert Pro modelo MPD) com radiação de cobalto, velocidade de varredura de $1^{\circ} \text{ min}^{-1}$ sob ângulo 2θ variando de 5° a 50° , com voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Fibras vegetais

A Tabela 1 mostra os valores médios dos componentes químicos das fibras.

Tab.1 – Caracterização química das fibras extraídas do tegumento do caroço.

Parâmetros	Teor percentual médio (%) \pm Erro-padrão		
	Fibra bruta	Fibra mercerizada	Fibra branqueada
Cinzas	$0,48 \pm 0,03$	$0,69 \pm 0,02$	$1,29 \pm 0,06$
Extrativos	$7,56 \pm 0,59$	$2,60 \pm 0,14$	$5,60 \pm 0,88$
Lignina	$21,07 \pm 0,24$	$22,67 \pm 6,40$	$19,81 \pm 0,47$
Hemicelulose	$38,20 \pm 7,48$	$16,57 \pm 0,99$	$16,75 \pm 0,76$
Alfacelulose	$41,47 \pm 7,48$	$55,93 \pm 0,99$	$56,65 \pm 0,76$

O teor de cinzas aumentou com os tratamentos químicos provavelmente pelo acréscimo de cátions de sódio usados na mercerização e no branqueamento. Os teores de extrativos são reduzidos pela mercerização e aumentam no branqueamento, provavelmente por degradação de holocelulose. Os processos de tratamento químico foram eficientes em aumentar o teor de alfacelulose e reduzir o teor de hemicelulose nas fibras mercerizada. O branqueamento reduziu o teor de lignina solúvel por volta de apenas 10%. A Fig. 2 apresenta os gráficos da termogravimetria, onde se verificou uma perda de massa a $48,45^{\circ}\text{C}$ e $52,43^{\circ}\text{C}$,

relacionado a perda de elementos de baixa massa molar para as fibras bruta e branqueada, respectivamente. A temperatura Tonset foi de aproximadamente 254,49°C e 337,06°C para as fibras brutas e branqueadas, respectivamente, tais valores são indícios do início de degradação térmica da hemicelulose e da lignina. Outro evento foi verificado aproximadamente a 356,67°C para fibra bruta e branqueada pode está relacionado à degradação térmica da celulose. Tais eventos foram também verificados por Moran et al.⁽¹³⁾ em estudos com fibras vegetais.

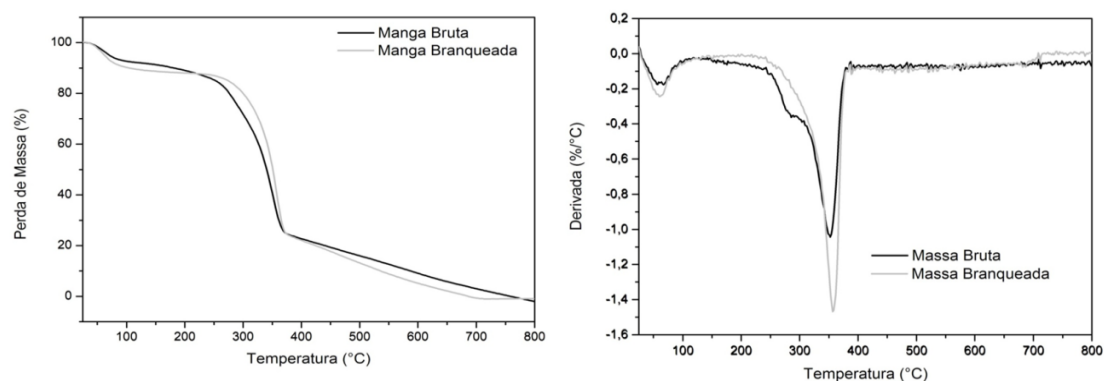


Fig. 2– Curvas de (a)TG e (b) DTG das fibras bruta e branqueada.

Nanocelulose

A Fig. 3 mostra uma imagem obtida por MET de nanocelulose extraída por meio de hidrólise ácida de fibras do tegumento do caroço da manga tratadas quimicamente. Verificou-se a existência de nanoestruturas de celulose com um comprimento de 66,4 nm, largura de 3,3 nm, resultando uma razão L/D de 20,1.

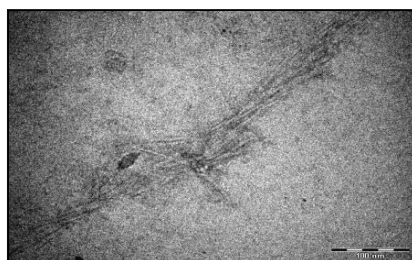


Fig. 3 – Nanoestruturas de celulose do caroço da manga visualizadas por MET.

Amido

A Tabela 2 apresenta a composição química das amêndoas do caroço da manga e do amido extraído a partir destas.

Tab. 2 - Caracterização química das amêndoas e do amido extraído.

Parâmetros	Amêndoas	Material amiláceo obtido no processo de extração
Umidade	39,43	10,74
Cinzas	0,01	0,07
Lipídios	11,64	0,05
Proteínas	4,80	1,14
Amido	56,70	72,70

O resultado da composição centesimal está dentro do exigido pela Legislação Brasileira (1978)⁽¹⁴⁾ quanto a umidade (máx. de 14,00 %p/p), cinzas (máx. de 0,50 %p/p), proteína bruta (máx. de 1,5% p/p), e se aproxima do valor exigido para amido (mín. de 80,00% p/p). O valor do teor de lipídios encontrado para o amido foi de 0,05%, considerado baixo, devido ser menor que 1%⁽¹⁵⁾. O teor de amilose do amido extraído das amêndoas do caroço da manga foi de 27% semelhante ao teor verificado para o amido de milho⁽¹⁶⁾.

Foi possível identificar por difração de raios X (Figura 4), picos de difração de maior intensidade nos ângulos $2\theta = 17,6^\circ$, $20,24^\circ$, $21,16^\circ$ e $27,3^\circ$, conferindo padrões de cristalinidade próximos ao tipo A⁽¹⁷⁾. Observa-se pelas imagens de MEV do amido (Figura 5) grânulos com formas ovais e diâmetros médios de $9,26 \mu\text{m}$. Os tamanhos dos grânulos se classificam como pequenos, já que possuem diâmetro menor que $10 \mu\text{m}$ ⁽¹⁸⁾.

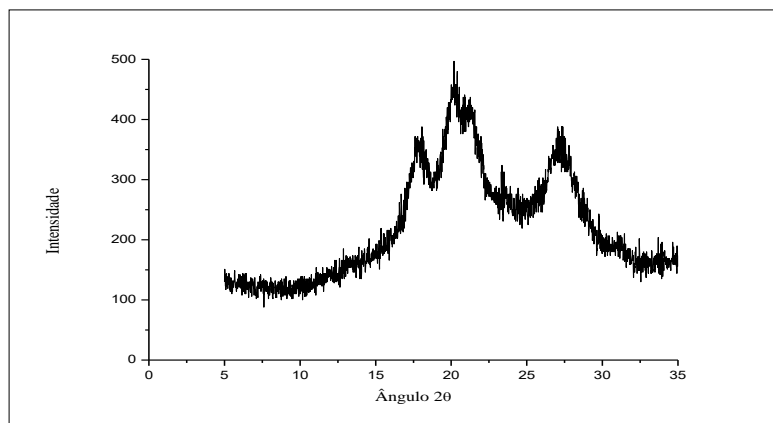


Fig. 4 – Difratograma de raios X do amido.

Observa-se dois eventos térmicos de perda de massa para o amido (Figura 6). O primeiro, que corresponde a uma perda de massa de 11%, é atribuído à eliminação de água absorvida pelo amido, e ocorreu entre $44,2-92,3^\circ\text{C}$. O segundo

evento está relacionado à etapa de decomposição do amido, com temperatura de início de degradação (Tonset) de 294,85 °C.

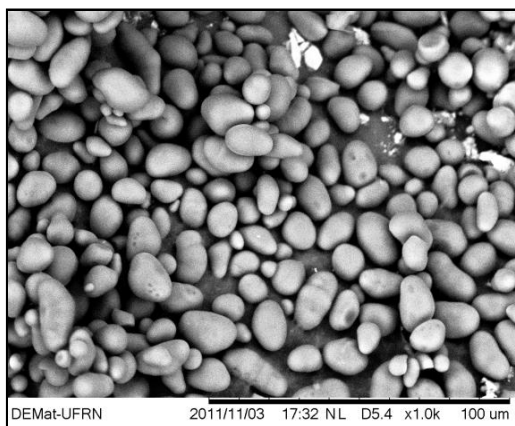
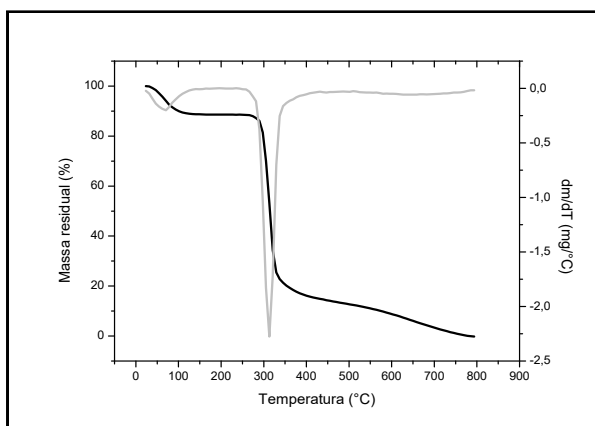


Fig. 5 - Foto obtida por microscopia eletrônica do amido extraído (aumento de 1000 X) (escala de 100 μ m).



6 - Curvas TG/DTG do amido.

CONCLUSÃO

O amido e a nanocelulose apresentam-se como uma opção tecnológica para agregação de valor aos resíduos do processamento da manga para o desenvolvimento de bionanocompósitos poliméricos, por meio do processamento do amido (matriz polimérica) e da nanocelulose (fase dispersa reforçante).

REFERÊNCIAS

1. IBGE. Áreas destinada à colheita e colhida, quantidade produzida, rendimento médio e valor da produção, segundo os principais produtos das lavouras permanentes. **Prod. Agríc. Munic.** Rio de Janeiro, v. 37, p. 1-91, 2010.
2. ROSA, M. F.; MEDEIROS, E. S.; IMAM, S. H.; NASCIMENTO D. M.; MONTEIRO, A. K.; MALMONGE J. A.; Mattoso, L. H. C. Nanocelulose de fibras de coco imaturo para aplicação em nanocompósitos. In V Workshop de Rede de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio, São Carlos, 2009. **Anais V Workshop de Rede de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio**, São Paulo.
3. Silva, D. J.; D'Almeida, M. L. O. Nanocristais de celulose. **O Papel**, vol. 70, n. 7, p34-52, 2009.
4. SINGH, N.; SANDHU, K.S.; KAUR M. Characterization of starches separated from Indian chickpea (*Cicer arietinum* L.) cultivars. **Journal of Food Eng**, v. 63. n. 4. p. 441- 449, 2004.
5. ORTS, W.J.; SHEY, J.; IMAM, S.H.; GLENN, G.M.; GUTTMAN, M.E.; REVOL, J.F. Application of cellulose microfibrils in polymer nanocomposites. **Journal of Polymers and the Environment**, vol. 13, n. 4, 2005.
6. TAPPI. T 211 om-02. Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525°C. 2002, 5 p.

7. TAPPI. **T 204 cm-97. Solvent extractives of wood and pulp.** 1997, 4 p.
8. TAPPI. **T 222 om-02. Acid-insoluble lignin in wood and pulp.** 2002, 5 p.
9. WISE, L.E.; MURPHY, M.; D'ADDIECS, A.A. Chlorite holocellulose, its fractionation and bearing on summative wood analysis and on studies on the hemicelluloses. *Paper Trade Journal*, v.122, n.2, p.11-19, 1946.
10. TAPPI. **T 203 cm-99. Alpha-, beta- and gamma-cellulose in pulp.** 2009, 5 p.
11. IAL. INSTITUTO ADOLFO LUTZ (São Paulo, Brasil). *Métodos Físico-Químicos para análise de Alimentos: normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz.* São Paulo, 2004. (versão eletrônica).
12. ISO - International Organization for Standardization. **Norme internationale: Riz-détermination de la teneur en amylose.** S. I., 1987. 5 p. (ISO 6647).
13. MORÁN J. I.; ALVAREZ, V. A.; CYRAS, V. P.; VÁZQUEZ, A. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibres. *Cellulose*, v. 15, p. 149–159, 2008.
14. BRASIL. Decreto nº 12.486, de 20 de outubro de 1978. Normas técnicas especiais relativas a alimentos e bebidas. *Diário Oficial do Estado de São Paulo*, São Paulo, p. 20.
15. MOORTHY, S. N. *Tuber Crop Starches.* 2.ed. Thiruvananthapuram: Central Tuber Crops Research Institute, 2001.
16. GUINESI, L. S.; DA RÓZ, A. L.; CORRADINI, E.; MATTOSO, L. H. C.; TEIXEIRA, E. M.; CURVELO, A. A. S. Kinetics of thermal degradation applied to starches from different botanical origins by non-isothermal procedures. *Thermochimica Acta, Amsterdam*, v. 447, p. 190-196, 2006.
17. Zobel H F. *Methods in carbohydr chem.* New York, Academic Press, 1964.
18. YONEMOTO, P.G.; CALORI-DOMINGUES, M.A.; FRANCO, C.M.L. Efeito do tamanho dos grânulos nas características estruturais e físico-químicas do amido de trigo. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, v. 27, n. 4, p. 761-771, 2007.

OBTAINING AND CHARACTERIZATION NANOCELULOSE AND STARCH FROM THE SEED OF MANGO PRODUCTION OF TARGETING POLYMERIC BIONANOCOMPOSITES

ABSTRACT

This study was performed to characterize chemical and thermogravimetric fibers extracted from the fibrous bark of the seed Tommy Atkins mango, as well as the morphological characterization of nanocellulose. The starch extracted from the seed almonds of the mango was characterized by chemical analysis, X-ray diffraction, scanning electron microscopy and thermogravimetry. Starch and nanocellulose presented as a technology option for adding value to agro-industrial waste generated in the processing of this fruit.