

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

Caracterização, Aproveitamento e
Geração de Novos Produtos
de Resíduos Agrícolas,
Agroindustriais e
Urbanos

EDITORES

Débora Marcondes Bastos Pereira Milori
Ladislau Martin Neto
Wilson Tadeu Lopes da Silva
José Manoel Marconcini
Victor Bertucci Neto

Embrapa Instrumentação
São Carlos, SP
2010

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Instrumentação

Rua XV de Novembro, 1452
Caixa Postal 741
CEP 13560-970 - São Carlos-SP
Fone: (16) 2107 2800
Fax: (16) 2107 2902
www.cnpdia.embrapa.br
E-mail: sac@cnpdia.embrapa.br

Comitê de Publicações da Unidade

Presidente: João de Mendonça Naime
Membros: Débora Marcondes Bastos Pereira Milori,
Sandra Protter Gouvea
Washington Luiz de Barros Melo
Valéria de Fátima Cardoso
Membro Suplente: Paulo Sérgio de Paula Herrmann Junior

Supervisor editorial: Victor Bertucci Neto
Normalização bibliográfica: Valéria de Fátima Cardoso
Tratamento de ilustrações: Camila Fernanda Borges
Capa: Camila Fernanda Borges
Editoração eletrônica: Camila Fernanda Borges

1ª edição

1ª impressão (2010): tiragem 300

Todos os direitos reservados.

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

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

C257 Caracterização, Aproveitamento e Geração de Novos Produtos de Resíduos Agrícolas,
Agroindustriais e Urbanos. / Débora Marcondes B. P. Milori, Ladislau Martin-Neto,
Wilson Tadeu Lopes da Silva, José Manoel Marconcini, Victor Bertucci Neto editores. -- São
Carlos, SP: Embrapa Instrumentação, 2010.
154 p.

ISBN:

1. Reciclagem. 2. Meio ambiente. 3. Agricultura. 4. Agroenergia. 5. Novos materiais.
6. Seqüestro de carbono. 7. Solos. 8. Lodo de esgoto. 9. Substância húmicas. 10. Águas
residuárias. I. Milori, Débora Marcondes B. P. II. Martin-Neto, Ladislau.
III. Silva, Wilson Tadeu Lopes da. IV. Marconcini, José Manoel. V. Bertucci Neto, Victor.

CDD 21 ED 628.4458
631
363.7

© Embrapa 2010



NANOCRISTAIS DECELULOSE OBTIDOS A PARTIR DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR: UM DOS PRINCIPAIS AGRO-RESÍDUOS DO ESTADO DE SÃO PAULO.

Francieli Borges de Oliveira*, José Manoel Marconcini, Luiz Henrique Capparelli Mattoso

LNNA, Laboratório Nacional de Nanotecnologia aplicada ao Agronegócio, EMBRAPA, Empresa Brasileira de Instrumentação Agropecuária.

*francelibo@gmail.com

Plano de Ação: PA-04 n°: 02.07.06.003.00.04

Resumo - Os nanocristais de celulose foram preparados a partir de resíduos agrícolas provenientes da produção de álcool, importante atividade econômica no estado de São Paulo, bagaço de cana-de-açúcar. Os nanocristais de celulose foram extraídos por hidrólise ácida da fibra de bagaço de cana-de-açúcar. Em seguida, estas foram caracterizadas por termogravimetria (TG) para avaliar estabilidade térmica, microscopia eletrônica de transmissão (MET) para avaliar a morfologia e difração de raio X (DRX) para avaliar a cristalinidade.

Palavras-chave: agro-resíduo, bagaço de cana-de-açúcar, celulose, nanocristal.

Introdução

Nas últimas décadas, a conscientização da importância da preservação do meio ambiente, resultou em um crescente interesse no uso de materiais que causem menor impacto ambiental para diferentes aplicações (SIQUEIRA et al., 2009). Neste contexto, há o interesse em reaproveitar resíduos agroindustriais na preparação de novos materiais, por exemplo, o bagaço de cana-de-açúcar. Principalmente, no estado de São Paulo, onde se concentram as tradicionais plantações da cultura. A elevada disponibilidade de bagaço de cana-de-açúcar, aliada a necessidade da produção de materiais ecologicamente corretos, favorece a utilização deste agro-resíduo. A fibra bagaço de cana-de-açúcar (FBC) é um resíduo com aspecto aglomerado obtido após extração do suco dos talos da planta e é composto pela associação de fibra, casca e medula os quais estão presentes em diferentes proporções, forma e tamanho (RASUL et al., 1999). O bagaço de cana-de-açúcar normalmente apresenta 50-56% de celulose, 20-23% hemicelulose, 28-35% de lignina (HOREAU et al., 2006). No entanto, a obtenção dos nanocristais de celulose a partir de fibras com teor de lignina, acima de 10%, como é caso bagaço de cana-de-açúcar, envolve uma etapa adicional de remoção da lignina e hemicelulose, conhecida como deslignificação. O presente estudo descreve a obtenção de nanocristais de celulose de bagaço de cana-de-açúcar (NCB) a partir da FBC deslignificada.

Materiais e métodos

FBC foi, previamente, triturada e, em seguida deslignificada para obtenção de celulose. O processo empregado para deslignificação foi realizado em duas etapas: A) as fibras foram adicionadas a um béquer contendo solução de hidróxido de sódio (NaOH 5%) e mantida sob agitação mecânica por 120 minutos a temperatura ambiente. Em seguida, a fibra foi lavada com água destilada, até atingir pH idêntico ao da água usada na lavagem e secas em estufa de circulação de ar (50 °C), até massa constante. B) a fibra pré-tratada foi adicionada a um béquer contendo a mistura de soluções de peróxido de hidrogênio (H₂O₂ 24%) e NaOH (4%) mantida sob agitação mecânica por 120 minutos a 55 °C. Em seguida, efetuou-se o mesmo procedimento de lavagem e secagem descrita anteriormente. A composição química das fibras de sisal foi determinada de acordo com as normas: TAPPI T257 om-85 (holocelulose, celulose e hemicelulose), TAPPI T222 om-88 (lignina). Os nanocristais de bagaço de cana-de-açúcar

(NCB) foram extraídos via hidrólise ácida (DONG et al., 1998; MATHEW e DUFRESNE, 2002) com H₂SO₄ 60% (m/m). NCB 35, 45 e 50 °C a 45 minutos foram avaliados no processo de extração. 5,0 g de celulose (deslignificada a partir da respectiva fibra) foram misturadas a 100 mL de solução de H₂SO₄ sob agitação mecânica (500 rpm). Ao final da hidrólise ácida foram adicionados 500 mL de água destilada (em torno de 4 °C) e a suspensão mantida sob agitação por mais 30 minutos. Após, a suspensão foi centrifugada a 12000 rpm a 25°C por 10 minutos e submetida à dialise sob água corrente em membranas para diálise por 2 dias até atingir pH em torno de 7. As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram feitas em equipamento marca FEI, modelo TECNAI G² F20 com aceleração de voltagem 200 kV no módulo STEM, a suspensão foi diluída, depositada sobre um suporte (*gride*). O comprimento e o diâmetro médio foram determinados, utilizando-se o programa de análise de imagem (*ImagePlus*). As análises de termogravimetria (TG) foram feitas em equipamento TA Instruments Q500: 9 – 12 mg; 25 – 600 °C; atmosfera de ar sintético; 10 °Cmin⁻¹; 60 mL.min⁻¹. As análises de difração de raios X (DRX) foram feitas em difratômetro Shimadzu, comprimento de onda 1,542 (kα)Å, velocidade de 2 ° min⁻¹, 5 – 40° (ângulo de Bragg 2θ), potência de 40 mA e 40 kV. O índice de cristalinidade foi determinado através da relação entre os picos de intensidade máxima (*I*_{máx}) e mínima (*I*_{min}), de acordo com a equação (SEGAL et al., 1959): $I_{cr} = [(I_{máx} - I_{min}) / I_{máx}] \times 100$, leia-se: *I*_{cr}: índice de cristalinidade;

Resultados e discussão

A FBC original e deslignificada foi caracterizada. Os resultados da caracterização química dos principais componentes presentes na fibra e índice de cristalinidade estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1. Composição da fibra de bagaço de cana-de-açúcar.

Teor (%)	FBC	FBC
Celulose	35±2	8±2
Holocelulose	55±1	70±1
Hemicelulose ^a	71±3	79±1
Lignina	35 ± 2	9±2
Icr	61	70

^adeterminado pela diferença entre teor holocelulose (celulose + hemicelulose) e celulose.

Pode ser observada que não foi possível remover toda a lignina presente na FBC, pode-se considerar que a remoção de lignina não é um processo simples. O *I*_{cr} teve um significativo aumento para FBC deslignificada quando comparado a original. O aumento da cristalinidade pode não tão significativo quando comparado a FBC original, no entanto, sendo esta proveniente de um agro-resíduo. Após a etapa de deslignificação iniciou-se a etapa de extração do NCB. Na Figura 1 é mostrada a imagem de MET de NCB_2 obtido em 45 minutos a 45 °C.

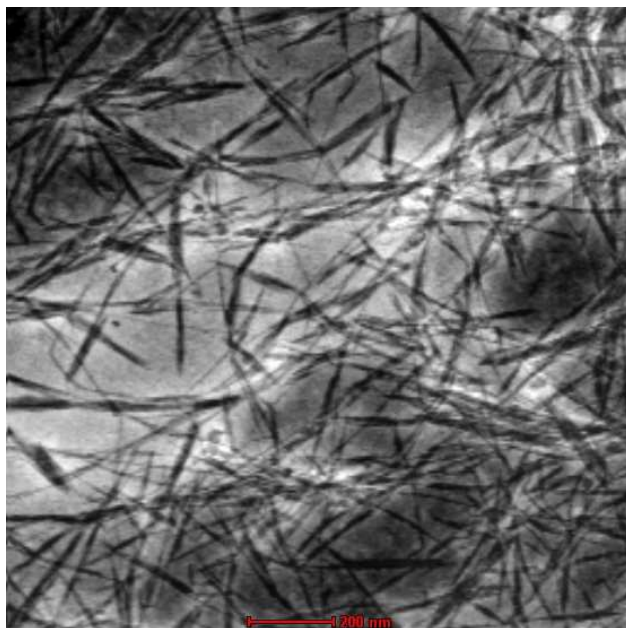


Figura 1 – Imagem de MET do nanocristal (NCB_2).

Pode ser observado que a geometria dos nanocristais se mostrou em formato de hastes finas e longas. Os valores médios de comprimento e espessura foram 244 ± 47 e 7 ± 2 nm, respectivamente. Na Figura 2 é possível verificar o comportamento térmico das NCB obtidas em diferentes condições de tempo e temperatura

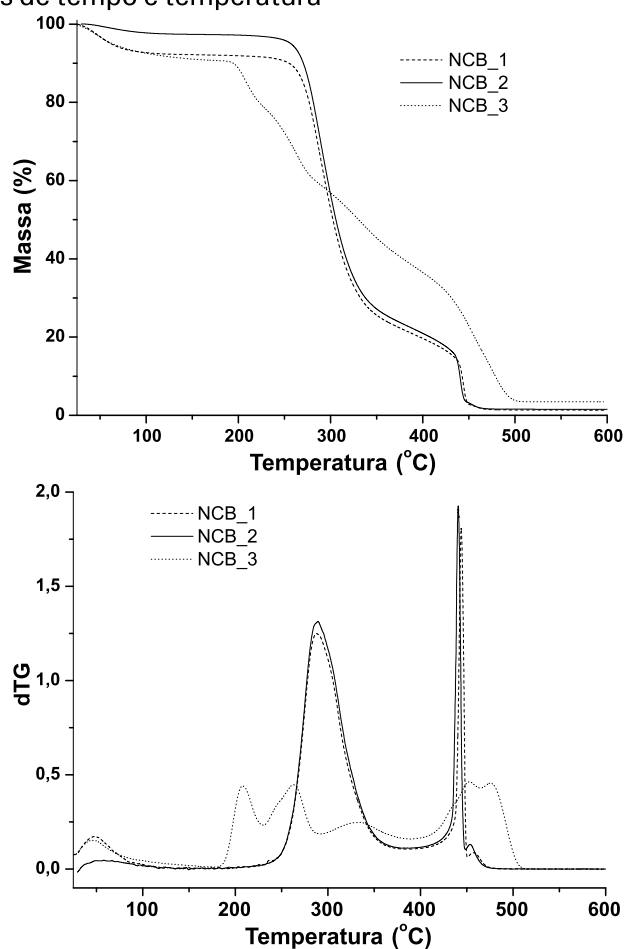


Figura 2 – Curva TG/DTG dos nanocristais de celulose.

Pode ser observado pela curva DTG que na faixa de 180 a 400 °C a presença de picos sobrepostos, estes podem corresponder a cristais de celulose de diferentes tamanhos que se decompõem em diferentes temperaturas. Ainda, outro fato que pode estar influenciando pode ser a presença de grupos sulfatos (SO_4^{2-}) na superfície dos cristais facilitam a decomposição das nanocristais (ROMAN e WINTER, 2004). Na curva DTG de NCB_3 pode ser observado à presença de mais picos sobrepostos, confirmando que em elevados tempo exposição ocorre maior inserção de grupos sulfato na superfície da nanocristal (ROMAN & WINTER, 2004). Para esta mesma condição é possível observar que entre 400 a 500 °C a presença de outra sobreposição de picos, é indicativo que grupos sulfatos penetraram no domínio cristalino da celulose (LI et al., 2009; SIQUEIRA et al., 2009). Na Tabela 2 é possível verificar os valores de I_{cr} , para as NCB.

Tabela 2 - Valores de I_{cr} das NCB.

NCB	I_{cr}
1	81
2	78
3	70

A cristalinidade, provavelmente, foi afetada devido ao rearranjo que pode ser atribuído ao ataque ácido que promoveu a remoção de domínios amorfos, regiões pouco densas e orientadas aleatoriamente ao longo das fibrilas de celulose (LI et al., 2009). A remoção da região amorfa promove a clivagem eletrolítica das ligações glicosídicas e, conseqüente liberação de cristalitos individuais de celulose (PÄÄKKO et al., 2007). O I_{cr} de NCB_1 e NCB_2 foram próximos, indicativo de que menor tempo de hidrólise ácida favorecem a remoção da região amorfa sem comprometimento das regiões cristalinas. No entanto, NCB_3 ocorreu o contrario devido ao maior tempo de hidrólise que favoreceu o ataque a parte dos domínios cristalinos da celulose. O valor de I_{cr} para NCB obtidos neste estudo se mostrou coerentes a encontrados na literatura para outras fontes de agrosíduos. Estas foram obtidas em condições similares de hidrólise ácida foram 77 e 77 % para talo de algodão e palha de arroz, respectivamente. (EL-SAKHAWY e HASSAN, 2007).

Conclusões

Os resultados mostraram que o uso de fibras de bagaço de cana-de-açúcar são uma alternativa viável para obtenção de nanocristais de celulose.

Agradecimentos

FAPESP, EMBRAPA

Referências

- DONG, X. M.; REVOL, J-F.; GRAY, D. G. Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose. **Cellulose**, Londres, v. 5, p. 19-32, 1998.
- EL-SKAWY, M.; HASSAN, M. Physical properties of microcrystalline cellulose prepared from agricultural residues. **Carbohydrate Polymers**, Amsterdam, v. 67, p. 1-10, 2007.
- HOAREAU, W.; OLIVEIRA, F. B.; STEPHANE, G.; FROLLINI, E.; CASTELLAN, A. Fiberboards based on sugarcane bagasse lignin and fibers. **Macromolecular of Materials Engineering**, Londres, v. 291, p. 829-839. 2006.

- LI, R.; FEI, J.; CAI, Y.; LI, Y. FENG, J.; YAO, J. Cellulose whiskers from mulberry: A novel biomass production. **Carbohydrate Polymers**, Amsterdam, v. 76, p. 94-99, 2009.
- MATHEW, A. P.; DUFRESNE, A. Morphological Investigation of Nanocomposites from Sorbitol Plasticized Starch and Tunicin Whiskers. **Biomacromolecules**, New York, v. 3, p. 609-617, 2002.
- PÄÄKKO, M.; ANKERFORS, M.; KOSONEN, H.; NYKÄNEN, A.; AHOLA, S.; ÖSTEMBERG, 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**, New York, v. 8, n. 6, p. 1934-1941, 2007.
- RASUL, M. G.; RUDOLPH, V.; CARSKY, M. Physical properties of bagasse. **Fuel**, Londres, v. 78, p. 905-910, 1999.
- ROMAN, M.; WINTER, W. Effect of sulfate groups from sulfuric acid hydrolysis on the thermal degradation behavior of bacterial cellulose. **Biomacromolecules**, New York, v. 5, p. 1671-1677, 2004.
- SEGAL, L.; CREELY, J. J.; MARTIN JUNIOR, A. E.; CONRAD, M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the x-ray diffractometer. **Textile Research journal**, New York, v. 29, p. 786-794, 1959.