



13º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS



NATAL - RN  
18 a 22 de outubro de 2015

## EXTRAÇÃO DE NANOFIBRAS A PARTIR DO MESOCARPO DO DENDÊ PARA INCORPORAÇÃO EM POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

\*Vanessa A. Kuana<sup>1</sup>, Vanessa B. Rodrigues<sup>1</sup>, Márcio C. Takahashi<sup>1</sup>, Adriana de Campos<sup>2</sup>, Alfredo R. Sena Neto<sup>2</sup>, Luiz H. C. Mattoso<sup>2</sup>, José M. Marconcini<sup>2</sup>

1 - Universidade Federal de São Carlos– UFSCar, São Carlos – SP, [ayu.kuana@gmail.com](mailto:ayu.kuana@gmail.com)

2 – Embrapa Instrumentação – EMBRAPA/CNPDI, São Carlos– SP

**Resumo:** As fibras do mesocarpo do dendê são resíduos gerados pela indústria do óleo de dendê. O objetivo desse trabalho é encontrar um tratamento eficiente para a extração de nanofibras de celulose cristalina a partir do mesocarpo do dendê, para serem incorporadas em compósitos poliméricos biodegradáveis. As fibras foram tratadas por saponificação e por branqueamento e analisadas por termogravimetria, difração de raios X, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier e microscopia eletrônica de varredura.

**Palavras-chave:** *Cellulose, Dendê, Compósito, Nanofibra.*

### *Nanofibers extraction from palm mesocarp fiber for biodegradable polymers incorporation*

**Abstract:** The palm mesocarp fibers are residues produced by the palm oil industries. The objective of this paper is to determine an efficient treatment to extract crystal cellulose nanofibers from the palm mesocarp fibers to be incorporated in biodegradable polymeric composites. The fibers were saponified, bleached and analyzed with thermal gravimetric analysis, X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy and scanning electron microscopy.

**Keywords:** *Cellulose, Palm, Composite, Nanofiber.*

### Introdução

O dendê é um fruto extraído de palmáceas do gênero *Elaeis*, de origem africana cujo cultivo se iniciou no Brasil no século XIV. O óleo de palma ou azeite de dendê consiste em um óleo vegetal retirado do mesocarpo do fruto após a sua prensagem. Atualmente, trata-se do óleo vegetal mais produzido no mundo, fato que pode ser explicado pela sua alta versatilidade, sendo matéria-prima para diversos produtos industrializados como o óleo de cozinha, a margarina e a manteiga. Além disso, esta preferência também pode ser explicada pela sua maior produtividade em relação a produtos concorrentes (3500 a 6000 kg/ha do óleo de palma, 400 a 600 kg/ha do óleo de soja, 800 a 1100 kg/ha do óleo de colza e 1000 kg/ha do óleo de girassol) [1].

A produção mundial de óleo de palma (dendê) vem crescendo rapidamente. Em 2013/2014 atingiu a faixa dos 58 milhões de toneladas, e é previsto alcançar 71 milhões de toneladas até 2020, o que produzirá uma grande quantidade de biomassa não aproveitada [2]. Um dos resíduos produzidos é a fibra do mesocarpo que pode ser considerada como uma promissora fonte de celulose [3] devido ao seu caráter fibroso de constituição química lignocelulósica [4-5].

Existem correlações entre parâmetros estruturais e composição química com as propriedades termomecânicas das fibras vegetais. Podemos destacar, por exemplo, o teor de celulose e o grau de cristalinidade da celulose, que influenciam diretamente na resistência à tração, módulo elástico e temperatura de início de degradação [5-7].

O objetivo deste trabalho é determinar um método eficiente de extração seletiva da celulose a partir de fibras de dendê, mantendo a sua estrutura cristalina, e eliminando tanto a fase amorfa (lignina, hemicelulose) como outros componentes, para que, posteriormente sejam extraídas nanofibras de celulose para uso como reforço em compósitos poliméricos, como o amido termoplástico.

As características da fibra do mesocarpo de dendê após os tratamentos foram avaliadas por Termogravimetria (TG), difração de raios X (DRX), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

## Experimental

### *Saponificação e branqueamento das fibras do mesocarpo do dendê*

Este trabalho utilizou fibras de um híbrido de palma (dendê) desenvolvido pela Embrapa Amazônia Oriental. O material foi recebido pela Embrapa Instrumentação (São Carlos-SP) e armazenado em estufa a 50°C por 24 horas. Depois de secas, as fibras foram moídas e submetidas a dois tratamentos químicos, saponificação seguido de branqueamento. Na saponificação utilizou-se solução de hidróxido de sódio 2% (m/v) durante 120 minutos. Posteriormente, as fibras foram branqueadas com solução de peróxido de hidrogênio 10% (v/v), a 55°C durante 90 minutos, para a remoção da fase amorfa das fibras. Em seguida, as fibras foram neutralizadas e secas na estufa a 50°C por 24 horas. As fibras tratadas foram analisadas por TG, DRX e FTIR.

### *Caracterização por termogravimetria (TG)*

As termogravimetrias foram realizadas em atmosfera de ar sintético (60 mL/min., com concentração em volume de 20% de O<sub>2</sub> e 80% de N<sub>2</sub>), a uma razão de aquecimento de 10°C min.<sup>-1</sup>, em um equipamento Q500, marca TA Instruments.

### *Difração de raios X*

As amostras foram avaliadas quanto ao índice de cristalinidade de celulose (*I<sub>c</sub>*) por difração de raios X. As amostras secas foram moídas e depositadas em porta amostras de alumínio. Os difratogramas foram obtidos usando um difratômetro Shimadzu, modelo XRD 600 com radiação Cu-Kα, comprimento de onda 1,54x10<sup>-10</sup> m. As condições de medida foram 30 kV, 30 mA taxa de varredura de 2°min.<sup>-1</sup>, de 5 a 40°C. O índice de cristalinidade das amostras (*I<sub>c</sub>*) foi calculado com o máximo (*I<sub>200</sub>*, 2θ = 22.7) e o mínimo entre os picos 200 e 110 (*I<sub>AM</sub>*, 2θ = 18°), seguindo o método Segal (Equação 1). *I<sub>200</sub>* representa tanto material cristalino e amorfo enquanto *I<sub>AM</sub>* representa somente material amorfo [8].

$$x_{CR} = \frac{I_{200} - I_{AM}}{I_{200}} \quad (\text{Equação 1})$$

onde *A<sub>a</sub>* é o valor da área sobre a curva correspondente a porção amorfa e *A<sub>t</sub>* é a soma total das áreas dos picos, inclusive da porção amorfa.

### *Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)*

A análise foi feita utilizando pastilhas de KBr (1%p de amostra) no modo transmissão. O espectro foi obtido com 32 varreduras por amostra, resolução de 2 cm<sup>-1</sup> na faixa de 400 a 4000 cm<sup>-1</sup>, com auxílio de um espectrofotômetro Spectrum 1000 da Perkin Elmer.

### *Extração de nanofibra do mesocarpo do dendê por hidrólise ácida*

Foi realizada uma hidrólise ácida nas fibras após branqueamento, utilizando solução de ácido sulfúrico 60% (m/m), a temperatura de 45°C durante 45 minutos. O sistema foi mantido sob constante agitação. Após os 45 minutos, adicionou-se gelo e a amostra foi centrifugada na

velocidade de 10000 rpm, temperatura ambiente (25°C), durante 10 minutos. Após centrifugadas, retirou-se o sobrenadante ácido e as fibras hidrolizadas foram dializadas usando água corrente até pH neutro. As amostras foram analisadas por MEV para confirmação da presença de nanofibras de celulose.

#### *Microscopia eletrônica de varredura (MEV)*

A suspensão obtida por hidrólise ácida foi diluída na proporção de 1 para 50 em água deionizada e sonificada. Uma pequena gota dessa suspensão diluída foi depositada em placa de silício. A placa foi levada para secar em estufa a 90°C por 05 minutos. A amostra foi analisada em microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca e modelo PHILLIPS-XL30 FEG.

## Resultados e Discussão

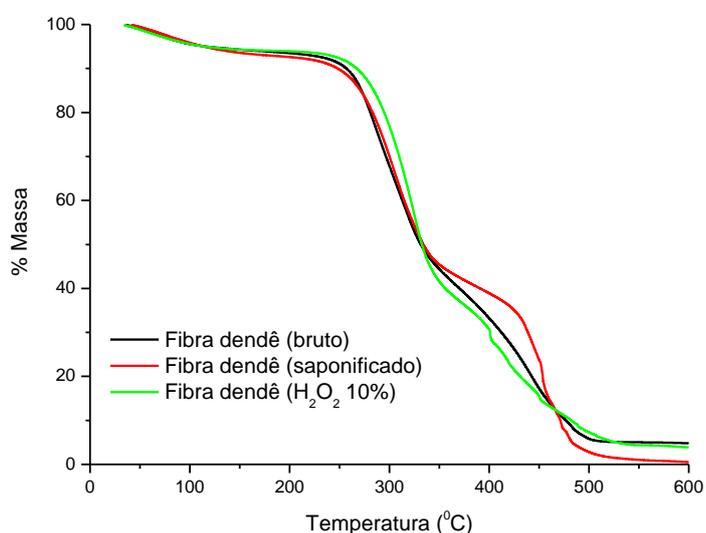
Analisando os valores das temperaturas de início de degradação (Tabela 1 e Fig. 1), pode-se notar que a temperatura de início de degradação das fibras submetidas ao tratamento de 10% de peróxido de hidrogênio apresentou uma maior estabilidade térmica em relação às demais.

**Tabela 1** – Temperatura de início de degradação sob atmosfera oxidativa e índice de cristalinidade da celulose das fibras estudadas.

Tratamento	TID (°C)*	Ic (%)**
Fibra Dendê (bruto)	260	39
Fibra Dendê (saponificado)	269	42
Fibra Dendê (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 10%)	283	58

\*TID: Temperatura de Início de Degradação

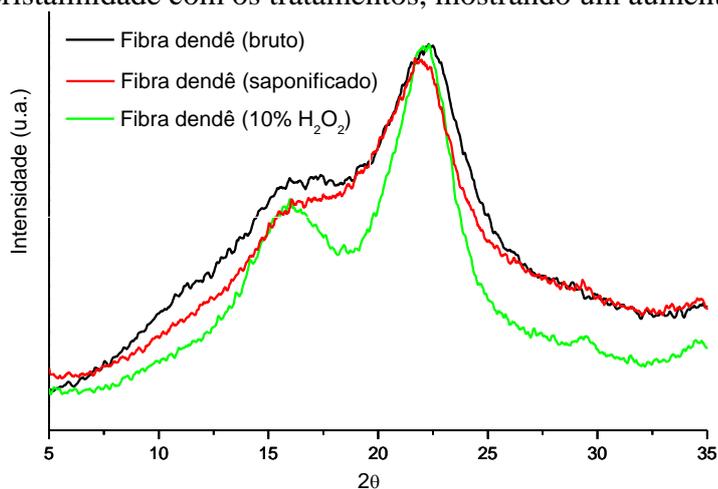
\*\*Ic: Índice de Cristalinidade da Celulose



**Figura 1** – Termogravimetria das fibras de dendê após a saponificação e branqueamento com 10% de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

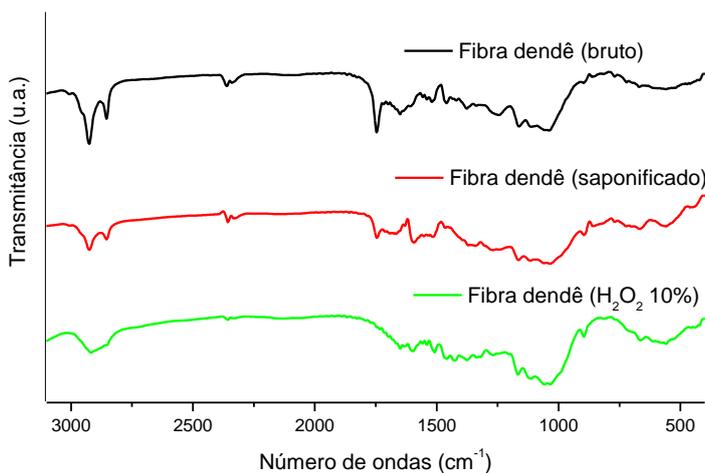
A Fig. 2 apresenta os difratogramas de DRX das fibras de dendê. Analisando-a, pode-se perceber a presença de picos definidos no difratograma, que mostram a presença de cristalinidade nas amostras. O pico da fibra com o tratamento utilizando 10% de peróxido de hidrogênio se mostra melhor definido quando comparado com as amostras bruta e saponificada, indicando que tal tratamento foi eficiente para a remoção da fase amorfa na fibra de dendê. Os resultados de índices

de cristalinidade das amostras tratadas, apresentadas na Tabela 1, mostram o aumento de cristalinidade com os tratamentos, mostrando um aumento considerado após o branqueamento.

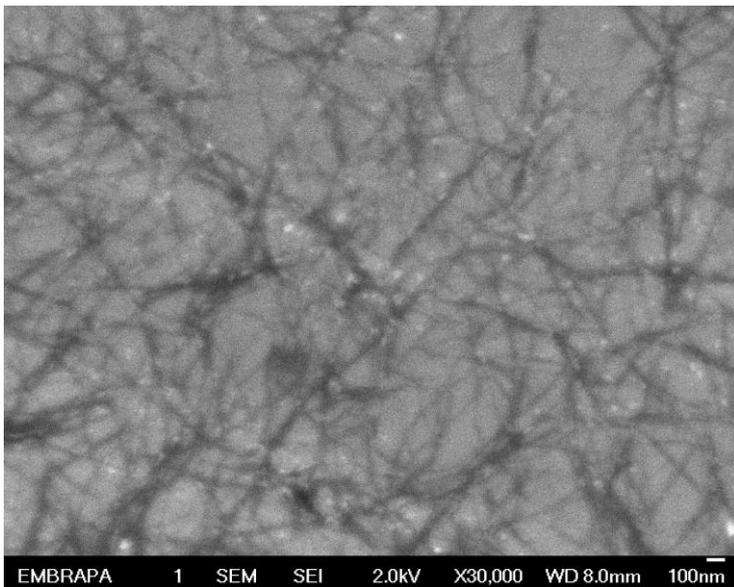


**Figura 2** – Difratogramas de DRX das fibras de dendê.

A Fig. 3 mostra o FTIR por transmitância das fibras de dendê analisadas. Podemos perceber que os picos característicos da lignina, que estão presentes nas regiões de 2922 cm<sup>-1</sup>, 2844 cm<sup>-1</sup> e 1742 cm<sup>-1</sup>, estão menos intensos nas amostras após a saponificação e branqueamento.



**Figura 3** – FTIR das fibras de dendê sem tratamento (bruto) e após os tratamentos.



**Figura 4** – Imagem das nanofibras de dendê obtidas por MEV.

Conforme a Fig. 4, observa-se a presença de nanofibras com diâmetro inferior a 100 nm e alta razão de aspecto (L/D), indicando alta capacidade de reforço.

### Conclusões

As análises de TG, DRX e FTIR, mostraram que o tratamento utilizando 10% de peróxido de hidrogênio mostrou-se eficiente para a eliminação da fase amorfa das fibras de dendê. Pela análise de MEV, pode-se confirmar a presença de nanofibras após o tratamento com hidrólise ácida para futuras incorporações em polímeros biodegradáveis, como o amido termoplástico.

### Agradecimentos

Os autores agradecem a FINEP, DEMa/UFSCar, DQ/UFSCar, CNPq e Embrapa.

### Referências Bibliográficas

1. F. M. Curvelo, Tese de Mestrado, Universidade Federal da Bahia, 2010.
2. R. A. Levermann; J. P. M. Souza *Agroanalysis* 2014, 34, 13
3. A. Ferrer; I. Filpponen; A. Rodríguez; J. Laine; O. J. Rojas *Bioresource Technology* 2012, 125, 249.
4. M. A. Martins; P. K. Kiyohara; I. Joekes *J. Applied Polymer Science* 2004, 94, 2333.
5. A. R. Sena Neto, Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, 2014.
6. A. R. Sena Neto; M. A. Araujo; F. V. Souza; L. H. Mattoso; J. M. Marconcini *Industrial Crops and Products* 2013, 43, 529.
7. A. R. Sena Neto; M. A. Araujo; R. M. P. Barboza; A. S. Fonseca; G. H. Tonoli; F. V. Souza; L. H. Mattoso; J. M. Marconcini *Industrial Crops and Products* 2015, 64, 68.
8. Segal L., Creely J.J., Martin A.E. and Conrad C.M. *Textile Res. J.* 1959, 29, 786.