

NANOCRISTAIS DE CELULOSE A PARTIR DE FIBRAS DE MESOCARPO DO DENDÊ (OPMF) POR HIDRÓLISE ÁCIDA E MICROFLUIDIZAÇÃO

Vanessa Bolzan Rodrigues^{1*}, Adriana de Campos², Ana Carolina Correa², José M. Marconcini²

¹ Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), Rod. Washington Luiz, km 235 - SP-310, São Carlos, SP, 13565-905, Brasil;

² Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação, Rua XV de novembro, 1452, Centro, São Carlos, SP, 13560-970, Brasil)

*vanessabolzanrodrigues@gmail.com

Classificação: Novos materiais e processos em nanotecnologia e suas aplicações no agronegócio.

Resumo

As fibras de mesocarpo do dendê (OPMF), um resíduo agroindustrial da produção de óleo de palma, foram utilizadas para obter nanocristais de celulose. Estes foram obtidos a partir do branqueamento de fibras, seguido de hidrólise ácida e microfluidificação. Os resultados mostraram que os nanocristais obtidos por hidrólise ácida durante 105 min resultaram em estruturas com um comprimento médio (L) de 117 ± 54 nm e diâmetro (D) de 10 ± 5 nm. Após 105 min de hidrólise ácida, a suspensão foi dialisada e a suspensão neutra foi submetida a microfluidização. Os nanocristais apresentaram as mesmas dimensões, mesmo com a desintegração de fibras de fases amorfas e cristalinas, durante a microfluidificação. Após a microfluidização, a amostra apresentou uma suspensão mais estável, apresentando menor cristalinidade. Aumentando o tempo de hidrólise de 105 a 140 min, obtiveram-se mais nanocristais sulfonados, apresentando menor estabilidade térmica, mas maior cristalinidade do que a amostra microfluidizada. Este estudo provou que é possível obter nanocristais de celulose de fibras de mesocarpo do dendê, ajudando a reduzir o impacto ambiental desses resíduos, além de proporcionar a obtenção de um alto valor agregado produtos.

Palavras-chave: Nanocristais; dendê; hidrólise ácida; microfluidização.

NANOCRISTALS FROM OIL PALM MESOCARP FIBERS BY ACID HYDROLYSIS AND MICROFLUIDIZATION

Abstract

Oil palm mesocarp fibers (OPMF), an agroindustrial residue from the production of palm oil, were used to obtain cellulose nanocrystals. These were obtained from the bleaching of fibers, followed by hydrolysis using sulfuric acid and microfluidification. The results showed that nanocrystals obtained by acid hydrolysis for 105 min resulted in structures having an average length (L) of 117 ± 54 nm and diameter (D) of 10 ± 5 nm. After 105 min of acid hydrolysis, the suspension was dialyzed and the neutral suspension was subjected to microfluidization. The nanocrystals presented the same dimensions, even with the disintegration of fibers of amorphous and crystalline phases, during the microfluidization. After the microfluidization, the sample presented a more stable suspension, presenting lower crystallinity. Increasing the hydrolysis time from 105 to 140 min, more sulfonated nanocrystals were obtained, presenting lower thermal stability, but higher crystallinity than the microfluidized sample. This study proved that it is possible to obtain cellulose nanocrystals from the mesocarp fibers of the palm oil, helping to reduce the environmental impact of such residues, in addition to providing high value-added products.

Keywords: Nanocrystals; oil palm; acid hydrolysis; microfluidization.

Publicações relacionadas: Campos et al. Production of Cellulose Nanowhiskers from Oil Palm Mesocarp Fibers by Acid Hydrolysis and Microfluidization. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 17, 4970–4976, (2017).

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos 30 anos, a produção de óleo de palma cresceu a uma taxa de 9% ao ano (SOUZA et al., 2015). Porém, sua produção gera uma grande quantidade de resíduo, que quando deixado no campo, este resíduo pode criar sérios problemas ambientais (SKREEKALA, KUMARAN E THOMAS, 1997). Os resíduos sólidos gerados após o processo industrial do óleo de palma também podem fornecer uma matéria-prima importante (SOUZA et al., 2015), uma vez que pode ser usada como fonte de nanocristais celulósicos (após tratamentos químico e físicos (FERRER et al., 2012)) e a ser aplicado como reforço em polímeros. Os nanocristais de celulose podem ser considerados como um elemento estrutural importante em diferentes aplicações, como reforço em plásticos, formação de gel e agentes espessantes (BENHAMOU et al., 2014). Eles apresentam maior superfície, cristalinidade e capacidade de retenção de água do que a fibra de celulose (BENHAMOU et al., 2014). É um nanomaterial natural que pode fornecer propriedades superiores em diferentes produtos finais, em uma ampla gama de possibilidades (BENHAMOU et al., 2014, FERRER et al., 2012).

Os nanocristais de celulose extraídos de fibras de dendê atraem um interesse crescente devido às suas características únicas, incluindo baixo custo, baixa densidade, alta resistência específica, boas propriedades térmicas e biodegradabilidade. No presente estudo, as nanocristais de celulose foram preparadas a partir de fibras de mesocarpo de dendê (OPMF) por hidrólise ácida, após tratamentos químicos de branqueamento de OPMF seguido de microfluidização. As técnicas experimentais usadas para caracterizar os nanocristais obtidos foram DRX and MET. O objetivo deste estudo foi obter nanocristais de celulose com alta cristalinidade, área superficial e alta razão de aspecto, para serem utilizados como reforço em compósitos. A pesquisa também teve como objetivo reduzir o tempo de reação química e obter nanoestruturas estáveis. Neste trabalho, existe uma combinação de tratamentos químicos e mecânicos para obter nanoestruturas celulósicas a partir de fibras de mesocarpo de dendê.

2 MATERIAL E MÉTODOS

As fibras do mesocarpo do dendê (OPMF) foram fornecidas pela Embrapa Amazônia Ocidental (Belém-PA, Brasil). O peróxido de hidrogênio (Synth) e o hidróxido de sódio (Qhemis) foram utilizados para o tratamento alcalino e o branqueamento das fibras de dendê. As fibras foram hidrolisadas com ácido sulfúrico (Synth) e a membrana de celulose (Sigma-Aldrich: D9402) foi utilizada para dialisar as suspensões de nanocristais de celulose.

A OPMF foi caracterizada e os extrativos foram determinados pela TAPPI CM-97, utilizando 10g de fibras, previamente autoclavadas por 30 minutos e mantidas em soxhlet com hexano por 24 horas. A lignina foi determinada pela TAPPI T222om-02, aplicando-se 5% em massa de fibras em ácido sulfúrico 72% por 24 horas sob agitação constante e, após esse tempo, foram adicionados 500ml de água destilada, seguidos de 4 horas de refluxo sob aquecimento. O teor de holocelulose (hemicelulose + celulose) foi determinado pelo padrão TAPPI T19m-54, adicionando a fibra em ácido acético e cloreto de sódio em água de banho a 70°C sob agitação constante.

OPMF foram moídas em moinho Wiley com peneira de 7 mesh e secas em estufa por 24 horas a 50°C. O pré-tratamento alcalino foi realizado com solução de hidróxido de sódio a 2% (m/v) a 70°C por 1 hora. A temperatura da solução foi levada a 25°C, filtrada e neutralizada com água deionizada. Após a neutralização, as fibras foram secas em estufa a 50°C até massa constante. As fibras pré tratadas com solução alcalina foram duas vezes branqueadas com solução de peróxido de hidrogênio a 10% (v/v) a 55°C sob agitação mecânica por 90 minutos e, posteriormente, neutralizadas e secas em estufa a 50°C até peso constante. Os nanocristais foram obtidos adicionando-se 5,0g de fibras branqueadas a 100ml de ácido sulfúrico 6M a 45°C sob agitação mecânica. As hidrólises ácidas foram realizadas durante 45, 75 e 105 minutos. A suspensão foi diluída em 500ml de água deionizada fria e centrifugada a 10.000 rpm a 10 minutos e, posteriormente, dialisada em membrana de celulose em água deionizada até atingir pH 6-7. Em seguida, as dispersões foram submetidas à microfluidização em 16 passagens a 30.000 psi.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A OPMF crua apresentou alto teor de lignina (43,5%) e holocelulose (35,2%: 17,3% de celulose e 17,9% de hemicelulose). O teor de extrativos (óleos essenciais, graxas, pigmentos) apresentado foi de 16,5%. Os altos teores de extrativos e lignina mostra a importância do uso dos tratamentos químicos prévios (tratamento alcalino e branqueamento) para extração eficaz de nanocristais.

O branqueamento removeu a maior parte da cor amarela da OPMF crua, indicando que parte da lignina e cromóforos foram removidos. A cor restante na OPMF (Figura 1) é devido à lignina solúvel (11,4%) e à lignina insolúvel (0,2%). O tratamento alcalino removeu parte de componentes não celulósicos e ceras, levando a uma superfície mais áspera da OPMF, devido a substâncias não-polares e estruturas de sílica embutidas na superfície dos feixes de fibras.

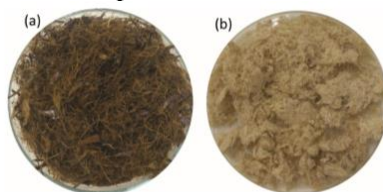


Figura 1. OPMF crua (a) e OPMF branqueada (b).

As imagens de MET (Fig.2) mostraram que os nanocristais diminuíram com o aumento do tempo de hidrólise ácida (Fig. 2a) e após a microfluidização (Fig. 2b). Mesmo após 105 minutos de hidrólise, os nanocristais são longos, com comprimento médio de 117 ± 54 nm e diâmetro de 10 ± 5 nm (L/D 12). As mesmas amostras que foram submetidas a microfluidização apresentaram comprimento médio de 104 ± 52 nm e diâmetro de 9 ± 4 nm (mesmo L/D 12). Após a microfluidização, os nanocristais se mostraram estáveis, não sedimentando.

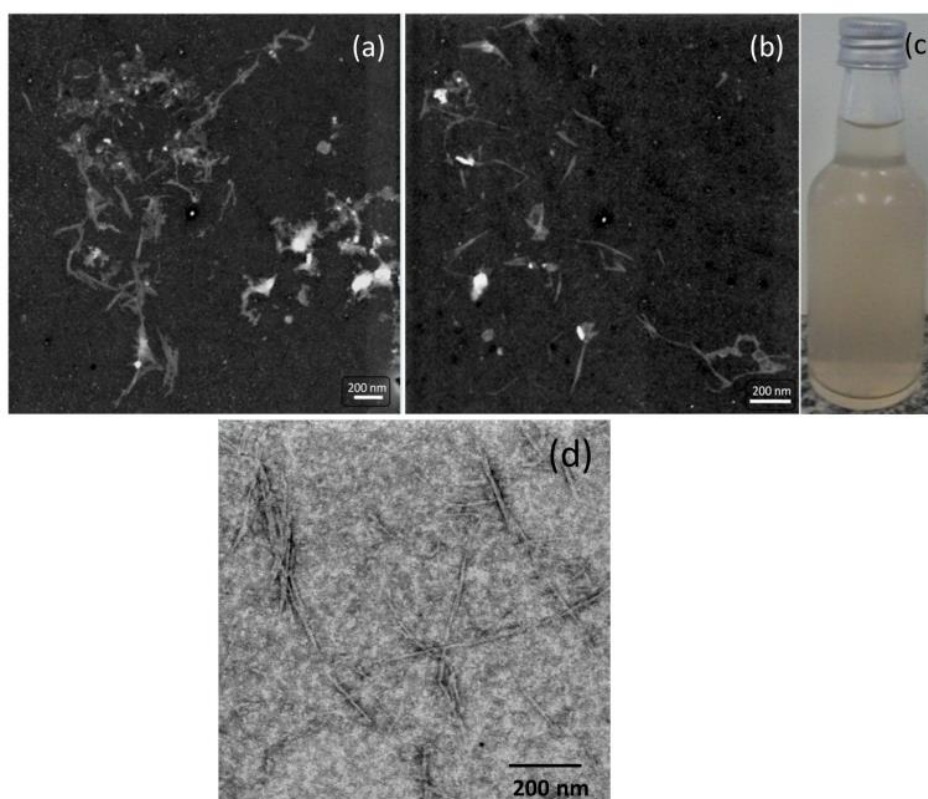


Figura 2. MET das amostras de OPMF (a) após 105 min de hidrólise ácida, (b) 105 min de hidrólise ácida + microfluidização, (c) imagem de nanocristais após 105 min de hidrólise ácida + microfluidização em suspensão aquosa e (d) após 140 min de hidrólise ácida.

Os difratogramas de raios-X (Figura 3) exibem tipo I de polimorfia de celulose (picos típicos a 12.3 e 22.1) (KLEMM et al., 2005). As fibras branqueadas e nanocristais, obtidas por hidrólise ácida, apresentaram maior cristalinidade quando comparadas as OPMF cruas, indicando a remoção de grande parte da fase amorfa. O aumento da cristalinidade dos nanocristais pode ser devido à penetração do ácido sulfúrico na fase amorfa da celulose, causando clivagem hidrolítica de ligações de glicosídeos e quebras individuais de cristalitos (LI et al., 2009). Após a hidrólise ácida com microfluidizador, verifica-se diminuição da cristalinidade, indicando papel efetivo de desintegração da fase amorfa e parcialmente de cristalina.

Um número maior de passagens no microfluidizador leva a desintegração mais eficiente. BENHAMOU et al. (2014) estudaram a extração de nanofibras de celulose usando aumento do tempo de oxidação e microfluidização. Observaram que, após 15 ciclos, o índice de cristalinidade diminuiu consideravelmente devido à desintegração de nanocristais. A combinação de tratamento de oxidação e microfluidização melhorou a homogeneidade do material e as características geométricas das fibras extraídas. Neste trabalho, a microfluidização ajudou a manter a estabilidade da suspensão aquosa pela homogeneização das características geométricas.

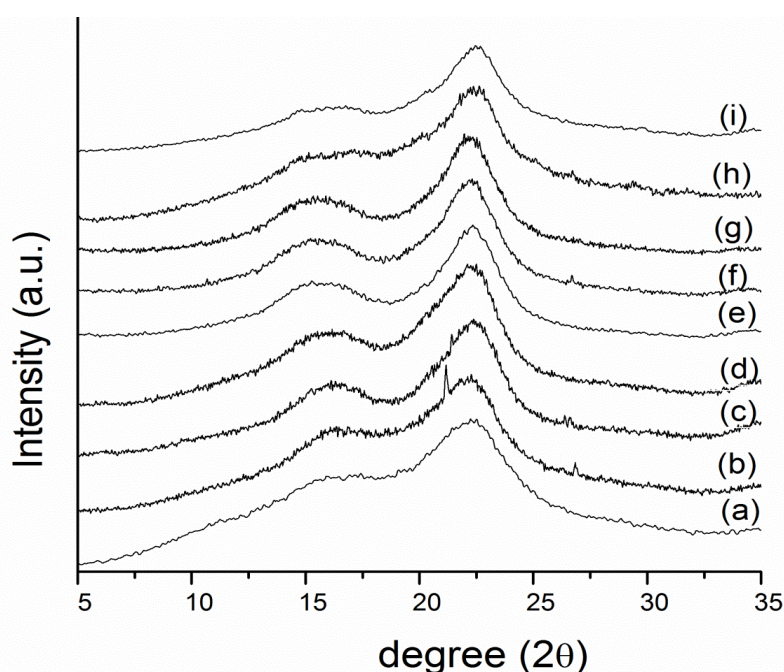


Figura 3. Difratograma de (a) OPMF crua, (b) após tratamento alcalino, (c) fibras branqueadas 1, (d) fibras branqueadas 2, (e) nanofibras, 45 min, (f) nanofibras, 75 min, (g) nanofibras, 105 min, (h) nanofibras 105 min + microfluidização, (i) e nanocristais 140 min.

4 CONCLUSÃO

Os nanocristais de celulose de OPMF obtidos por hidrólise ácida com ácido sulfúrico com prévio tratamento alcalino apresentaram longas estruturas que interagem entre si. Após a microfluidização, foi possível obter uma suspensão mais homogênea e estável, apesar da diminuição da cristalinidade. Os nanocristais de celulose apresentaram estabilidade térmica e cristalinidade, permitindo sua utilização em aplicações em compósitos poliméricos. Este estudo também demonstrou que é possível obter nanocristais de celulose a partir de um resíduo agroindustrial da produção do óleo de palma, bem como a possibilidade de fornecer um produto de alto valor agregado.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro fornecido pelo CNPq (Processos n^os 383890/2014-4, 402287/2013-4, 303796/2014-6), FINEP, MCT e Embrapa.

REFERÊNCIAS

- E. B. FITZHERBERT ET AL. *TRENDS ECOL. EVOL.* 23, 583, 2008.
- N. F. SOUZA ET AL. *J. BIOBASED. MATER. BIOENERGY* 9,1, 2015.
- M. S. SKREEKALA, M. G. KUMARAN AND S. THOMAS *J. APPL. PLYM. SCI.* 66, 821, 1997.
- A. FERRER ET AL. *BIORESSOURCE TECHNOL.* 125, 249, 2012.
- K. BENHAMOU ET AL. *CARBOHYD. POLYM.* 99, 74, 2014.
- A. FERRER ET AL. *CELLULOSE* 19, 2179, 2012.
- D. KLEMM ET AL. *CHEM. INT.* 44, 2, 2005.
- R. LI ET AL. *CARBOHYDR. POLYM.* 76, 94, 2009.
- E. M. TEIXEIRA ET AL. *IND. CROP. PROD.* 33, 63, 2011.
- N. WANG AND W. T. WINTER *BIOMACROMOLECULES* 5, 1671, 2004.
- G. E. A. SWANN AND S. V. PATWARHAN *CLIM. PAST.* 7, 65, 2011.
- E. K. BAHRIN ET AL. *BIORESOURCES* 7, 1784, 2012.