

15º Congresso Brasileiro de Polímeros
27 a 31 de outubro de 2019

INFLUÊNCIA DO TEMPO DE HIDRÓLISE ÁCIDA NA PRODUÇÃO DE NANOFIBRAS DE CELULOSE DE CACHOS VAZIOS DE DENDÊ

Tayane da S. Eloi¹, Larissa Andreani¹, Priscila S. Sabaini¹, Felipe B. de P. Carvalho¹ e Leonardo F. Valadares^{1*}

1 - Embrapa Agroenergia, Parque Estação Biológica – PqEB s/nº – W3 Norte (final),
Brasília, DF – Brasil – CEP 70770-901 – leonardo.valadares@embrapa.br

Resumo: O dendê (*Elaeis guineenses*) é uma cultura de extrema relevância para a agroindústria mundial, que gera um grande volume residual de cachos vazios de dendê. Este resíduo não encontra aplicação imediata e normalmente é devolvido às plantações. Estudos têm demonstrando que é possível obter nanofibras provenientes de celulose de cachos vazios de dendê via hidrólise ácida. As nanofibras têm atraído o interesse como agente de reforço em materiais compósitos. Para a obtenção de nanofibras, a reação de hidrólise ácida depende de fatores como temperatura da reação, tipo e concentração do ácido utilizado, tempo reacional e cisalhamento. Visando ampliar o conhecimento sobre os fatores que afetam a obtenção de nanofibras a partir de cachos vazios de dendê, este trabalho propõe investigar o efeito do tempo de hidrólise ácida na produção de nanofibras, bem como verificar os efeitos da utilização de cisalhamento para a produção de nanofibras livres de aglomerados.

Palavras-chave: *Cachos vazios de dendê, Nanofibras de celulose, Hidrólise ácida, Microscopia eletrônica de varredura, Cisalhamento*

The influence of acid hydrolysis time on the production of cellulose nanofibers from oil palm empty fruit bunches

Abstract: Oil Palm (*Elaeis guineenses*) is a very important crop for the global agroindustry, generating a large volume of residual empty fruit bunches. This residue does not find immediate applications and usually are returned to the plantation fields. Studies have shown that it is possible to obtain cellulose-based nanofibers from empty fruit bunches via acid hydrolysis. This material has attracted interest as reinforcing agent for composite materials. However, nanofibers attainment is dependent on factors such as reaction temperature, type and concentration of the acid, reaction time and shear. The aim of this work is to investigate the effect of acid hydrolysis time on the production of nanofibers, as well as to verify the effects of the use of shear for the production of nanofibers with reduced aggregation.

Keywords: *Empty fruit bunches, cellulose nanofibers, acid hydrolysis, scanning electron microscopy, shear*

Introdução

O dendê (*Elaeis guineenses*) é uma cultura de extrema relevância para a agroindústria mundial. No entanto, após a extração do óleo de palma e do óleo de palmiste, toneladas de cachos vazios de dendê são geradas, resultando em um grande volume residual [1]. Os resíduos gerados não possuem aplicações imediatas, mesmo apresentando grande quantidade de celulose e extrativos. Assim, os cachos vazios de dendê são normalmente devolvidos ao campo.

Uma alternativa explorada atualmente é a extração da celulose presente nos cachos vazios de dendê e sua posterior hidrólise parcial para a produção de nanofibras de celulose, que podem ser utilizadas como agente de reforço em matrizes poliméricas tais como a borracha natural, amido e poliuretano, entre outras. O uso de nanofibras de celulose em matrizes poliméricas torna-se atrativo em virtude de sua elevada área superficial, o que proporciona uma forte interação com o polímero na obtenção de nanocompósitos, quando comparada às fibras celulósicas micrométricas com a mesma finalidade [2].

A hidrólise ácida é a alternativa mais estudada para a obtenção de nanofibras de celulose. Quando a hidrólise ácida é usada, a estrutura, as propriedades, e particularmente a espessura da nanocelulose dependem da fonte original do material e do processo de preparação. O processo de preparação, por sua vez, depende do tipo de ácido e sua concentração, do tempo e da temperatura de hidrólise [3]. A nanocelulose preparada por hidrólise com ácido sulfúrico possui cargas negativas em sua superfície, o que resulta em suspensões coloidais aquosas estáveis [4]. Por fim, estudos recentes sugerem que o tratamento mecânico pode ser utilizado em combinação com reações de hidrólise para reduzir o tamanho de aglomerados de nanofibras [5].

Este grupo de pesquisa tem se dedicado ao estudo de condições que afetam a produção de nanofibras de celulose a partir de cachos vazios de dendê a fim de subsidiar o aumento de escala de produção de nanoestruturas de celulose da escala laboratorial para escala pré-piloto. Fatores como o tipo de ácido, concentração e temperatura reacional já foram tratados e estão bem estabelecidos [6]. Neste trabalho, avaliamos a influência do tempo de hidrólise ácida e do cisalhamento mecânico após a hidrólise no rendimento e na morfologia das nanofibras geradas.

Experimental

Em trabalho prévio [6], fatores como o tipo e concentração de ácido e temperatura reacional foram estabelecidos e são reproduzidos neste estudo. Sendo assim, a reação de hidrólise ácida foi realizada a partir da celulose purificada de cachos vazios de dendê do seguinte modo: foi preparada uma solução com concentração de ácido sulfúrico de 62% e essa solução foi aquecida a 45 °C. 1,00 g de celulose purificada foi adicionado ao béquer contendo a solução aquosa de ácido sulfúrico. Reações de hidrólise ácida permaneceram em agitação magnética constante, durante os seguintes tempos: 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 ou 100 minutos. Ao fim da reação, foram adicionados 50 mL de água destilada para interromper a hidrólise. Cada amostra foi centrifugada, teve seu sobrenadante removido e foi redispersa em água destilada, sendo este processo repetido até pH neutro.

Visando avaliar o efeito do cisalhamento na dispersão de aglomerados de nanofibras, a suspensão resultante foi cisalhada usando o dispersor (UltraTurrax - IKA) por 5 minutos em 16.000 rpm. Uma alíquota da suspensão de nanofibras foi retirada, para caracterização por microscopia eletrônica de varredura por emissão por campo (FEG-SEM) com detector de elétrons transmitidos (Zeiss, modelo Sigma HV).

A suspensão resultante foi deixada durante 20 horas em geladeira. Após este tempo, algumas amostras decantaram. Assim, a suspensão coloidal com nanofibras foi separada do sedimento composto principalmente por microfibras. Em seguida, procedeu-se com secagem destas amostras para a determinação do rendimento de nanofibras e fibras. As frações foram transferidas para placas de Petri de vidro previamente taradas, que foram secas em estufa com circulação de ar (Marconi) a 50 °C. Após a completa secagem, a massa de cada fração foi determinada e utilizada para o cálculo do rendimento de nanofibras e fibras em cada tempo reacional.

Resultados e Discussão

Após a hidrólise ácida, cisalhamento e decantação das amostras, observou-se a formação de duas fases distintas para os tempos reacionais de 10 a 50 minutos. Para as amostras obtidas com tempos reacionais de 60 a 100 minutos, não foi observada a separação de fases, pois todo o material hidrolisado permaneceu em suspensão. A fração mais densa, decantada, contém majoritariamente microfibras; e uma fração aquosa suspensa, contém majoritariamente nanofibras de celulose dispersas em água.

A Tabela 1 apresenta o rendimento de nanofibras obtidos em função do tempo de reação de hidrólise ácida, partindo da massa inicial de 1,00 g de celulose purificada. As informações de rendimento estão dispostas na Figura 1.

Tabela 1 – Rendimento de nanofibras e fibras após reação de hidrólise ácida seguida de cisalhamento em diferentes tempos reacionais.

Tempo	Rendimento de Nanofibras (%)	Rendimento de Fibras (%)
10	7,38	67,83
20	8,06	67,14
30	16,18	31,34
40	33,07	16,31
50	28,60	14,25
60	45,69	-
70	43,01	-
80	37,88	-
90	42,82	-
100	30,49	-

A Tabela 1 mostra que houve a formação de nanofibras de celulose entre os tempos de 10 a 100 minutos. O menor tempo de reação utilizado, 10 minutos, apresentou um rendimento de nanofibras de 7,38% e 67,83% de rendimento de fibras, indicando que este tempo reacional é insuficiente para a produção de nanofibras de celulose via hidrólise ácida. Observou-se também que, mesmo em tempos reacionais menores, parte da celulose é possivelmente convertida a glicose ou oligossacarídeos. Com o aumento do tempo reacional, observou-se um aumento no rendimento de nanofibras até o tempo de 60 minutos, chegando a 45,69%. Em tempos reacionais maiores, observa-se uma redução no rendimento de nanofibras, indicando que está ocorrendo a conversão do material celulósico, inclusive de nanofibras, em oligo e monossacarídeos. Entre os tempos de 60 a 100 minutos de hidrólise ácida, pode-se observar que não houve incremento na formação de fibras, apenas nanofibras de celulose são geradas ao final da reação. A Figura 1 apresenta o gráfico de rendimento vs. tempo reacional para a formação de nanofibras e fibras de celulose, respectivamente.

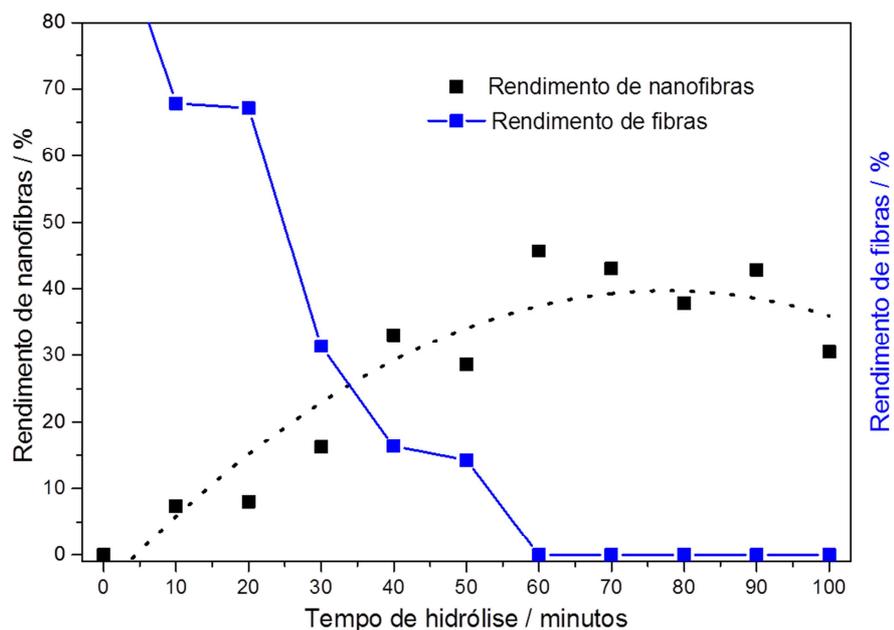


Figura 1 – Rendimento de fibras e de nanofibras de celulose em função do tempo da reação de hidrólise ácida.

Para avaliar a forma das nanoestruturas geradas após 10, 30, 60 e 90 minutos de hidrólise, seguida de cisalhamento, a Figura 2 mostra imagens de FEG-SEM.

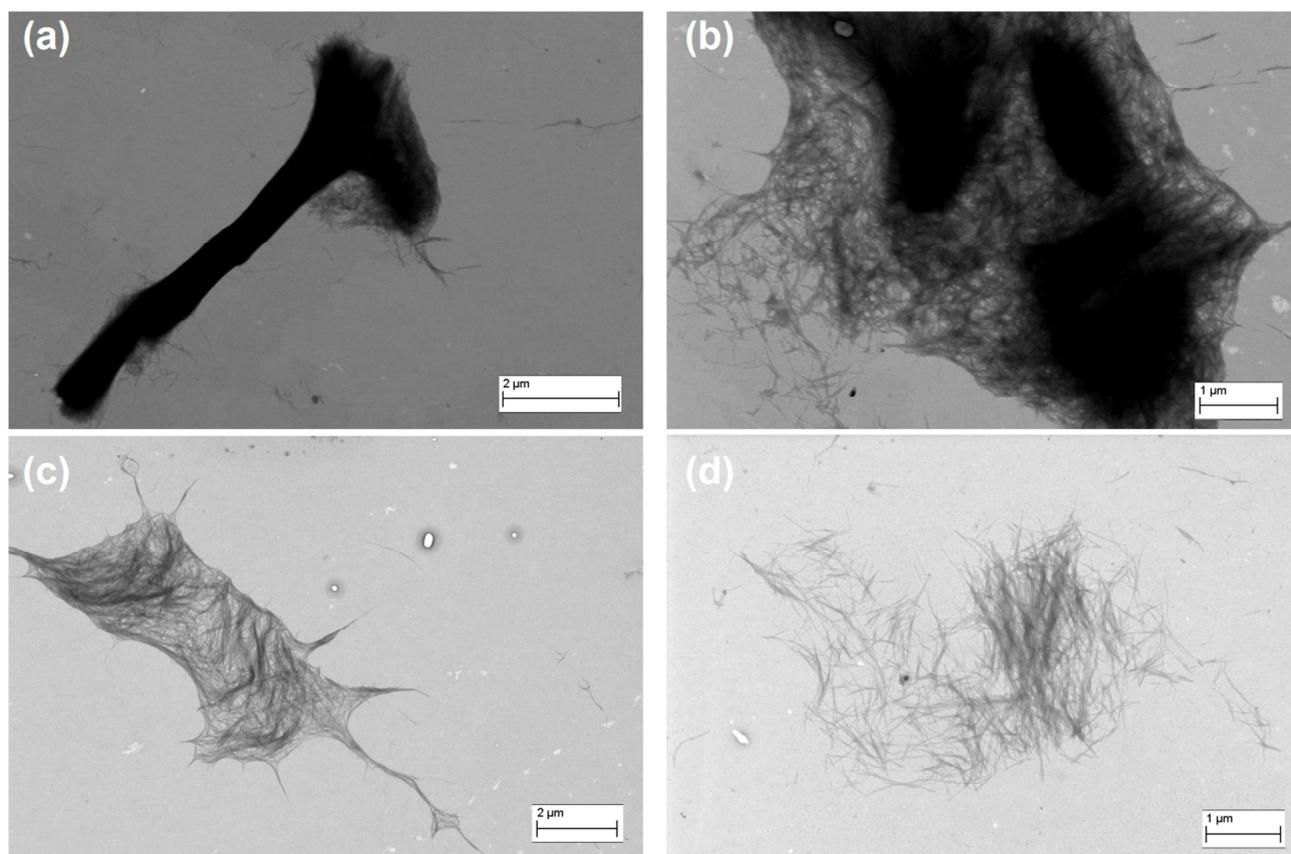


Figura 2 – Imagens de campo claro obtidas por FEG-SEM com o detector de elétrons transmitidos das amostras de celulose hidrolisadas durante: (a) 10 minutos, (b) 30 minutos, (c) 60 minutos e (d) 90 minutos.

A Figura 2 mostra imagens de FEG-TEM das nanoestruturas de celulose obtidas após hidrólise ácida em diferentes tempos de reação. Nestas imagens é possível observar as nanofibras de celulose em tonalidade de cinza escuro, quando comparado ao fundo, que é mais claro. A Figura 2(a) mostra uma estrutura fibrilar de 0,6 µm de espessura que não foi totalmente hidrolisada, sendo possível observar a nanoestrutura em suas extremidades e também nas regiões de esmagamento no seu corpo, oriundas do cisalhamento. Na Figura 2(b) observam-se ainda domínios espessos na ordem de micrometros arrodoados de nanofibras de celulose aglomeradas. A Figura 2(c) mostra que a amostra hidrolisada durante 60 minutos possui finas estruturas de celulose, mas que estão associadas umas as outras formando uma rede. Para a amostra hidrolisada durante 90 minutos observa-se nanofibras mais dispersas com espessura média de 17,3 nm e desvio padrão de 6,3 nm. Observa-se que a utilização de cisalhamento colabora na preparação de suspensões de nanofibras de celulose por meio do rompimento das fibras, resultando em maior rendimento.

Conclusões

A utilização do cisalhamento após a realização da hidrólise ácida contribui para a obtenção de nanofibras isoladas, com redução de aglomerados. O tempo de hidrólise é um fator importante para a obtenção de nanofibras de celulose. Com o aumento do tempo de reação, houve uma redução da produção de fibras e, proporcionalmente, um aumento de nanofibras. O tempo reacional de 60 minutos apresentou o melhor resultado de produção de nanofibras, com 45,69% de rendimento, entretanto, nestas amostras as nanofibras se apresentam agregadas. A amostra hidrolisada por 90 minutos possui nanofibras de celulose dispersas, entretanto, este tempo de hidrólise compromete o rendimento da produção de nanofibras.

Agradecimentos

Esta é uma contribuição para o projeto AgroNano – Métodos e Processos para Aumento da Escala de Preparação de Nanoprodutos de interesse do Agronegócio – Sistema Embrapa de Gestão nº 11.14.03.001.00.00.

Referências

1. K.N. Law; W.R.W. Daud; A. Ghazali *Bioresources* 2007, 2, 351.
2. R. Silva; S.K. Haraguchi; E.C. Muniz; A.F. Rubira *Química Nova* 2009, 32(3), 661.
3. Y. Chen; C. Liu; P.R. Chang; X. Cao; D.P. Anderson *Carbohydr. Polym.* 2009, 76, 607.
4. M.A.S.A. Samir; F. Alloin; A. Dufresne *Biomacromol.* 2005, 6, 612.
5. F.M. Pelissari; P. J. A. Sobral; F. C. Menegalli *Cellulose* 2014, 21, 417.
6. T.S. Eloi; T. S.; L. Andreani; F.B.P. Carvalho; L.F. Valadares in *Anais do V Encontro de pesquisa e inovação da Embrapa Agroenergia*, Brasília, 2018, Vol. 1, 64.