

Obtenção de nanofibras de celulose como coproduto da cadeia produtiva de dendê: avaliação cinética e morfológica

Felipe Brandão de Paiva Carvalho (Embrapa Agroenergia, felipe.carvalho@embrapa.br), Priscila Seixas Sabaini (Embrapa Agroenergia, priscila.sabaini@embrapa.br), Larissa Andreani (Embrapa Agroenergia, larissa.andreani@embrapa.br), Leonardo Fonseca Valadares (Embrapa Agroenergia, leonardo.valadares@embrapa.br)

Palavras Chave: Nanofibras de celulose, cachos vazios de dendê, microscopia eletrônica.

1 - Introdução

O dendezeiro (*Elaeis guineensis*) é uma planta perene que vem sendo amplamente utilizada para a produção de óleo de alta qualidade. Apesar de seu óleo não ser utilizado amplamente na produção de combustíveis, o dendezeiro vem sendo apontado como uma espécie promissora para a produção de biodiesel no Brasil em médio prazo. Dentre suas vantagens, o dendezeiro possui alta produtividade de óleo, com a produção de 3 a 6 toneladas de óleo por hectare em um ano (Castro *et al.*, 2010).

Para a produção sustentável de dendê é necessário que todos os resíduos de sua cadeia produtiva sejam aproveitados. Os cachos vazios, também chamados de engaço, representam grande parte dos resíduos gerados, chegando a cerca de 24 % em massa do total de resíduos sólidos (Supian *et al.*, 2019).

O alto conteúdo de celulose dos cachos, na faixa de 38%, torna oportuna a sua utilização para a produção de nanofibras de celulose, que podem ser aplicadas nas indústrias automobilística, de embalagens, de componentes eletrônicos, dentre outras (Okahisa *et al.*, 2018).

O objetivo desse trabalho foi conhecer as condições de produção de nanofibras de celulose a partir de cachos vazios de dendê por hidrólise enzimática. Estes conhecimentos subsidiam o aumento da produção da escala laboratorial para escala pré-piloto.

Estudos anteriores deste grupo de pesquisa criaram base de conhecimento para a purificação da celulose, inativação das enzimas, condições reacionais (temperatura, dosagem de enzima e tipo de coquetel enzimático) e na aplicação das nanofibras de celulose como carga de reforço em polímeros (Fiorote *et al.*, 2019). Neste trabalho, avaliamos a influência do tempo de hidrólise enzimática no rendimento e na morfologia das nanofibras geradas.

2 - Material e Métodos

Os cachos vazios de dendê foram secos a 50 °C e triturados em moinho de facas até granulometria máxima de 10 mm.

Para purificação da celulose, o material moído foi submetido a tratamento com clorito de sódio em meio acidificado, seguindo metodologia desenvolvida pelo próprio grupo. Em um reator, foram colocados 600 g de engaço de dendê misturados a 15 L de água, acrescidos de 540 g de clorito de sódio e 120 mL de ácido acético glacial, suficientes para manter o pH do meio reacional em torno de 4,0.

A cada hora, por um total de 4 horas, foram acrescentadas novas cargas de clorito de sódio e ácido

acético. O meio foi mantido sob agitação constante de 180 rpm e temperatura de 87°C.

Findado o tempo, o meio foi filtrado e o sólido lavado foi acrescentado novamente ao reator, agora diluído em solução de 6% de hidróxido de potássio. A mistura foi mantida a 30 °C durante 15 h sob a mesma agitação.

Após nova filtração e lavagens sequenciais até pH neutro, o sólido, composto em sua grande maioria por celulose, foi liofilizado.

Para o estudo de cinética enzimática, 12 g da celulose obtida foram misturados a 600 mL de tampão citrato de sódio/ácido cítrico 0,1 mol/L e 180 FPU da enzima celulase de *Trichoderma reesei*, SIGMA-ALDRICH. O sistema reacional foi aquecido a 50 °C e a agitação mantida em 200 rpm.

Nos tempos de 2, 4, 6, 8, 9, 16, 22, 25, 28, 31, 34, 40, 49, 55, 72 e 144 horas, três alíquotas foram retiradas: 1 mL para quantificação de glicose e celobiose, 1 mL para análise microscópica e 10 mL para gravimetria e rendimento.

Imediatamente após a retirada, as amostras foram fervidas por uma hora para garantir completa inativação do complexo enzimático. Em seguida, foram homogeneizadas no dispersor Ultraturax, IKA, T25 DS32, a 16.000 rpm por 5 minutos e deixadas em repouso.

A quantificação de açúcares foi feita por cromatografia líquida de alta eficiência, Agilent, 1290 Infinity, coluna HPX-87H, após filtração do sobrenadante da amostra correspondente em filtro de seringa de 0,22 µm.

A fim de avaliar a morfologia das nanofibras de celulose, uma gota da dispersão de nanofibras foi depositada sobre tela de cobre recoberta com filme fino de formvar e carbono amorfo. As amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura por emissão por campo (FEG-SEM) com detector de elétrons transmitidos, Zeiss, modelo Sigma HV.

Para estabelecimento do rendimento, alíquotas de 10 mL retiradas em cada tempo foram mantidas em repouso por 48 h e, em seguida, o sobrenadante (contendo nanofibras) e precipitado (contendo fibras) foram separados em placas de Petri previamente pesadas. As placas foram colocadas em estufa a 50 °C por 48 h, para secagem do material. Após nova pesagem, foram quantificadas as fibras e nanofibras.

3 - Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta porcentagem mássica de fibras, nanofibras e açúcares quantificados (glicose e celobiose), considerando o somatório de 100% da massa e desconsiderando açúcares solúveis não quantificados (oligômeros) e possíveis produtos de degradação da celulose.

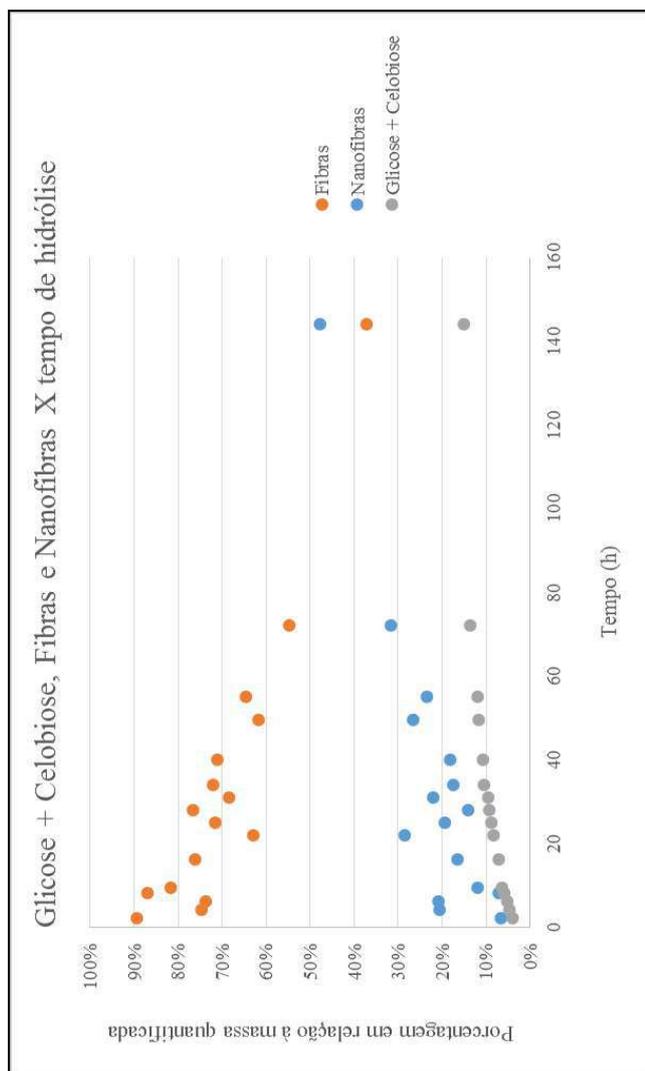


Figura 1. Evolução da cinética enzimática de produção de nanofibras a partir de celulose ao longo de 144 h.

É possível notar no gráfico da Figura 1 que, até as 144 horas de reação, a velocidade de redução da concentração de fibras se mantém praticamente constante, assim como a velocidade de aumento da concentração de nanofibras. Isso indica que, mantidas as condições operacionais por mais tempo, as concentrações de fibras e nanofibras continuariam seguindo a tendência demonstrada, de diminuição e aumento, respectivamente, até atingir um platô.

O aumento na produção de nanofibras, no entanto, foi acompanhado pelo aumento da concentração de açúcares solúveis, chegando a quase 20% do valor quantificado, o que configura perda de rendimento total do produto de interesse. Esses açúcares, porém, podem ser utilizados para produção de outros produtos, como etanol, por exemplo.

Por esse motivo, embora tenham havido experimentos prévios em escala de bancada (50 mL), as condições do processo para essa nova escala ainda precisam ser otimizadas, no sentido de diminuir o tempo de reação até atingir o valor máximo de produção e ao mesmo tempo manter a hidrólise controlada para minimizar a formação de açúcares solúveis.

A Figura 2 mostra imagens de microscopia eletrônica de nanofibras de celulose resultante dos processos após (a) 4 horas e (b) 72 horas de hidrólise enzimática.

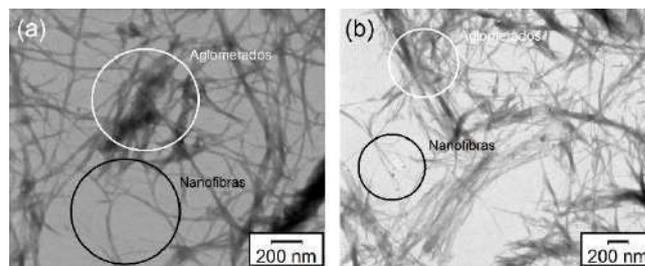


Figura 2. Imagens de campo claro obtidas por microscopia eletrônica de nanofibras de celulose obtidas por hidrólise enzimática após (a) 4 horas e (b) 72 horas.

Na Figura 2 é possível identificar a celulose por sua morfologia fibrosa observada em tons de cinza escuro. Em ambas as imagens observa-se a presença de nanofibras de celulose, mas também de aglomerados, onde nanofibras estão unidas e sobrepostas. Medidas de espessura das nanofibras apresentaram distribuição de tamanho de $17,4 \pm 5,9$ nm para a amostra hidrolisada durante 4 horas e $13,9 \pm 4,0$ nm para as nanofibras preparadas utilizando 72 horas de hidrólise enzimática, mostrando que um maior tempo de hidrólise resulta em fibras mais finas e com menor distribuição de espessura.

4 – Conclusões

Ao longo da hidrólise enzimática ocorre o consumo de fibras celulósicas para produção de nanofibras. Durante o processo, há liberação de açúcares solúveis, que não são desejáveis neste caso. Após 70 horas obteve-se resultados de rendimento superiores a 30% de rendimento de nanofibras com espessura de $13,9 \pm 4,0$ nm.

É preciso otimizar as condições operacionais para reduzir o tempo reacional e a liberação de açúcares, de forma a aumentar o rendimento global de nanofibras.

5 – 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.

6 - Bibliografia

- CASTRO, A. M. G. de; LIMA, S. M. V.; SILVA, J. F. V. (Ed.). Complexo agroindustrial de biodiesel no Brasil: competitividade das cadeias produtivas de matérias-primas. Brasília, DF: Embrapa Agroenergia, **2010**, 712 p.
- FIOROTE, J. A.; FREIRE, A. P.; RODRIGUES, D. S.; MARTINS, M. A.; ANDREANI L.; VALADARES, L. F. Preparation of Composites from Natural Rubber and Oil Palm Empty Fruit Bunch Cellulose: Effect of Cellulose Morphology on Properties. *Bioresources*, **2019**, 14(2), 3168-3181.
- SUPIAN, M. A. F.; AMIN, K. N. M.; JAMARI, S. S.; MOHAMAD, S. Production of cellulose nanofiber (CNF) from empty fruit bunch (EFB) via mechanical method. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2019**.
- OKAHISA, Y.; FURUKAWA, Y.; ISHIMOTO, K.; NARITA, C.; INTHARAPICHA, K. OHARA, H. Comparison of cellulose nanofiber properties produced from different parts of the oil palm tree. *Carbohydrate Polymers*, **2018**, 198, 313-319.