

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

**Rede de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio
Anais do V Workshop 2009**

Odílio Benedito Garrido de Assis
Wilson Tadeu Lopes da Silva
Luiz Henrique Capparelli Mattoso
Editores

Embrapa Instrumentação Agropecuária
São Carlos, SP
2009

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Instrumentação Agropecuária

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

Comitê de Publicações da Unidade

Presidente: Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso
Membros: Dra. Débora Marcondes Bastos Pereira Milori,
Dr. João de Mendonça Naime,
Dr. Washington Luiz de Barros Melo
Valéria de Fátima Cardoso
Membro Suplente: Dr. Paulo Sérgio de Paula Herrmann Junior

Supervisor editorial: Dr. Victor Bertucci Neto
Normalização bibliográfica: Valéria de Fátima Cardoso
Capa: Manoela Campos e Valentim Monzane
Imagem da Capa: Imagem de AFM de nanofibra de celulose - Rubens Bernardes Filho
Editoração eletrônica: Manoela Campos e Valentim Monzane

1ª edição

1ª impressão (2009): tiragem 200

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 Agropecuária

Anais do V Workshop da rede de nanotecnologia aplicada ao
agronegócio 2009 - São Carlos: Embrapa Instrumentação
Agropecuária, 2009.

Irregular
ISSN: 2175-8395

I. Nanotecnologia - Evento. I. Assis, Odílio Benedito Garrido de.
II. Silva, Wilson Tadeu Lopes da. III. Mattoso, Luiz Henrique
Capparelli. IV. Embrapa Instrumentação Agropecuária

© Embrapa 2009



DESLIGNIFICAÇÃO DA MEDULA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR E OBTENÇÃO DE NANOFIBRAS DE CELULOSE

Francieli B. de Oliveira¹, Thalita J. Bondancia^{1,3}, Eliangela de M. Teixeira¹, Francys K.V. Moreira^{1,2}, Luiz H. C. Mattoso^{1*}

¹LNNA / EMBRAPA, Laboratório Nacional de Nanotecnologia aplicada ao Agronegócio, Empresa Brasileira de Instrumentação Agropecuária *e-mail: mattoso@cnpdia.embrapa.br

²DEMa/UFSCar, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos

³DQ/UFSCar, Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos

Projeto Componente: PC4

Plano de Ação: 01.05.1.01.04.04

Resumo

A produção de álcool de cana-de-açúcar é uma importante atividade econômica no estado de São Paulo, consequentemente, gera uma grande quantidade de resíduos - bagaço de cana-de-açúcar. Este, por sua vez, pode ser usado como fonte de obtenção de nanofibras de celulose. As nanofibras de celulose foram extraídas por hidrólise ácida da medula de bagaço de cana-de-açúcar. Estas foram extraídas por hidrólise ácida da medula do 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, cristalinidade (difração de raio X). Os resultados mostraram a obtenção de nanofibras em torno de 250 e 7 nm de comprimento e diâmetro, respectivamente.

Palavras-chave: celulose, nanofibra, bagaço de cana-de-açúcar, matriz biodegradável.

Introdução

Nos últimos anos a conscientização a respeito da preservação do meio ambiente resultou em um crescente interesse no uso de materiais que causem menor impacto ambiental. Tal fato é motivado principalmente pelo aumento do consumo de materiais poliméricos não biodegradáveis, os quais se acumulam em diversas esferas do ecossistema terrestre. Desta forma, o uso de materiais sustentáveis tem crescido, principalmente, aqueles obtidos de fontes renováveis, tais como amido e celulose (AVÉROUS e HALLEY, 2009). Consequentemente, observa-se o aumento significativo de pesquisas envolvendo a substituição de fibras sintéticas por fibras de origem vegetal, devido às suas propriedades específicas na preparação de compósitos poliméricos (PASQUINI et al., 2008; OLIVEIRA et al., 2008; MARTINS et

al., 2009a). A partir de fibras lignocelulósicas é possível obter nanofibras por meio de hidrólise ácida. Neste contexto, nanofibras de celulose podem ser uma alternativa viável para desenvolver materiais de elevado desempenho mecânico, uma vez que apresentam baixa densidade e, ainda são biodegradáveis (MARTINS et al., 2009). As nanofibras de celulose podem ser extraídas de resíduos vegetais, por exemplo, a medula do bagaço da cana-de-açúcar (MBC), o que possibilita a agregação de valor a essa matéria-prima. O Brasil é atualmente o principal produtor de cana-de-açúcar no mundo, com produção de cerca de 691 milhões de toneladas em junho de 2009 (IBGE, 2009). Este também representa o maior subproduto gerado nos engenhos de etanol e açúcar no país, especialmente no estado de São Paulo, onde se concentram as plantações tradicionais da cultura (HOAREAU et al., 2004). O teor de celulose (~50%) associado com

o baixo custo e elevada quantidade de resíduo gerada torna atrativo seu uso como fonte de nanofibras de celulose. No entanto, essa fibra deve passar por um processo de isolamento da celulose ou deslignificação, também conhecido como branqueamento. O presente estudo descreve a deslignificação da medula de bagaço de cana-de-açúcar (MBC), para preparação e caracterização de nanofibras de celulose e posterior incorporação em matriz biodegradável de amido.

Materiais e métodos

As fibras de medula de bagaço de cana-de-açúcar foram previamente trituradas foram branqueadas por diferentes tratamentos: (A) Hidróxido de sódio (NaOH): as fibras foram adicionadas a um béquer contendo solução de NaOH (5 %) mantidas sob agitação mecânica por 60 min a 90 °C. (B) Mistura dos ácidos acético ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$) e nítrico (HNO_3): as fibras foram adicionadas a um béquer contendo uma mistura de soluções dos ácidos acético (80 %) e nítrico (70 %), sendo mantidas sob agitação por 30 min a 90 °C. (C) Peróxido de hidrogênio (H_2O_2): as fibras foram adicionadas a um béquer contendo uma mistura de soluções de hidróxido de sódio (NaOH 4%) e H_2O_2 (40%) e mantidas sob agitação mecânica por 90 min a 55 °C. Em seguida, para todos os branqueamentos, as fibras foram lavadas 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. Os experimentos de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram feitos em equipamento marca TECNAI F20G2 com aceleração de voltagem 120 kV no módulo STEAM, a suspensão foi diluída, depositada sobre grade. As análises de termogravimetria (TG) foram feitas em aparelho TA Instruments Q500: 7,5 – 9,5 mg; 25 – 700 °C; atmosfera de nitrogênio; 10 °Cmin⁻¹; 60 mL.min⁻¹. As análises de difração de raios X foram feitas em difratômetro RIGAKU, comprimento de onda 1,542 (λ) Å, velocidade de 2 ° min⁻¹, 5 – 40° (ângulo de Bragg 2 θ), potência de 40 mA e 40 kV. O índice de cristalinidade foi determinado através da relação entre os picos de intensidade máxima ($I_{\text{máx}}$) e mínima ($I_{\text{mín}}$), de acordo com a equação (SEGAL et al., 1959): $I_{\text{cr}} = [(I_{\text{máx}} - I_{\text{mín}})/I_{\text{máx}}] \times 100$, leia-se: I_{cr} : índice de cristalinidade; $I_{\text{máx}}$: intensidade máxima (I_{22°), $I_{\text{mín}}$: intensidade mínima (I_{18°).

Resultados e discussão

Os resultados para os teores de lignina, estabilidade térmica e cristalinidade das fibras submetidas a diferentes tratamentos são apresentados na Tabela 1. Todos os tratamentos químicos empregados reduzem o teor de lignina da MBC *in natura* em torno de 50 %. No entanto, o tratamento C, o qual utiliza H_2O_2 em meio alcalino

em duas etapas de deslignificação, se mostrou mais eficiente na remoção da lignina, com o teor residual de 5,8 %.

Tabela 1. Valores de lignina, cristalinidade e estabilidade térmica para MBC submetidas a diferentes tratamentos.

Tratamentos	Lignina (%)	Cristalinidade (%)	T _i (°C)
MBC <i>in natura</i>	26,4	50	253
MBC - A	12,5	69	241
MBC - B	9,7	67	247
MBC - C	5,8	78	278

T_i: Temperatura inicial de degradação térmica obtida via TG

Os tratamentos de deslignificação, além de remover a lignina, aumentaram o índice de cristalinidade, da MBC *in natura*. Tal comportamento é atribuído ao rearranjo das cadeias celulósicas após a remoção da lignina. Os reagentes utilizados nos tratamentos reagem, preferencialmente, com a lignina devido a grande quantidade de grupos cromóforos presentes na sua cadeia polimérica. As cadeias de lignina localizam-se próximas a superfície da fibra vegetal, enquanto as cadeias de celulose se encontram mais protegidas de ataques químicos no interior da fibra (SUN et al., 2004). Então se tem como resultado final, um aumento das regiões cristalinas da fibra proporcionalmente ao teor de celulose final após o processo de deslignificação (BLEDZKI et al., 1999). Para a MBC submetida ao tratamento C ocorreu um aumento na temperatura inicial de degradação térmica de 253 para 278°C, resultado compatível com maior valor de índice de cristalinidade obtido para este tratamento. Portanto, o tratamento C se mostra o mais adequado para a extração de nanofibras a partir da celulose da MBC.

Os estudos conduzidos atualmente pelo grupo de pesquisa em nanofibras de celulose do LNA, focam o uso de hidrólise ácida para a obtenção das nanofibras de celulose. A Figura 1 apresenta uma micrografia obtida por MET, onde é ilustrada a morfologia das nanofibras obtidas da MBC - C.

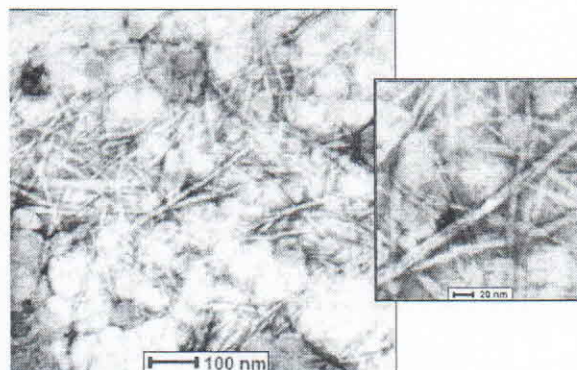


Fig. 1. MET para as nanofibras de MBC.

As nanofibras apresentam um formato de hastes alongadas, bem como homogeneidade em suas dimensões. O comprimento e o diâmetro médio foram determinados, utilizando-se o programa de análise de imagem (ImagePlus), situam-se em torno de 250 e 7 nm, respectivamente.

Conclusões

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

Agradecimentos

FAPESP, CNPq, EMBRAPA, FINEP/MCT.

Referências

- AVÉROUS, J.-L.; HALLEY, P.J. **Biofuels, Bioproducts & Biorefining**, v. 3, p. 329-343, 2009.
- BLEDZKI, A.K.; GASSAN, J. **Progress in Polymer Science**, v. 24, p. 221-274, 1999.
- GAÑÁN, P.; ZUALUAGA, R.; RESTREPO, A.; LABIDI, J.; MONDRAGON, I. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 486-491, 2008.
- HOHEAU, W.; TRINDADE, W.G.; SIEGMUND, B.; CASTELLAN, A.; FROLLINI, E. **Polymer Degradation and Stability**, v. 86, p. 567-576, 2004.
- MARTINS, I.V.G.; MAGINA, S.P.; OLIVEIRA, L.; FREIRE, C.S.R.; SILVESTRE, A.J.D.; NETO, C.P.; GANDINI, A. **Composites Science and Technology**, v. 69, p. 2163-2168, 2009.
- OLIVEIRA, F.B.; GARDRAT, C.; ENJALBAL, C.; FROLLINI, E.; CASTELLAN, A. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 109, p. 2291-2303, 2008.
- PASQUINI, D.; TEIXEIRA, E. M.; CURVELO, A. A. S.; BELGACEM, M. N.; DUFRESNE, A. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 68, p. 193-201, 2008.
- SEGAL, L.; CREELY, J. J.; MARTIN Jr, E.; CONRAD, C. M. **Textile Research Journal**, Princeton, v. 29, p. 786-794, 1959.
- SUN, J. X.; SUN, X. F.; ZHAO, H.; SUN, R. C. **Polymer Degradation and Stability**, Essex, v. 84, p. 331-339, 2004.