



## **CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS DA PENSAGEM DO MESOCARPO DO DEDÊ PARA POSTERIOR UTILIZAÇÃO EM NANOMATERIAIS**

Nágila F.Souza (1); Men de Sá M. Sousa (2); Morsyleide de Freitas Rosa (2); João P.S Morais(3);  
Diego M. do Nascimento (1), Amanda K. M. Norões (1)

(1) Instituto Federal do Ceará, Avenida Treze de Maio 2081 – Fortaleza/CE, 60040-531, Departamento de Química e Meio Ambiente, Bloco da química, email: nagila.pr@hotmail.com (2) Embrapa Agroindústria Tropical, Rua Dra. Sara Mesquita, 2270, 60511-110, Fortaleza/CE, email: msamoreira@cnpat.com.br (3) Embrapa Algodão, Rua Oswaldo Cruz, 1143 – Centenário Caixa Postal 174 - Campina Grande - PB, email: saraiva@cnpat.com.br (4) Universidade Federal do Ceará, Av. Humberto Monte, S/N, Centro de Ciências, Bloco 902, Campus do PICI, Fortaleza - CE, 60020-180 - ,email: die\_quimico@yahoo.com.br (5) Universidade Federal do Ceará, Av. Humberto Monte, S/N, Centro de Tecnologia, Bloco 709, Fortaleza/CE, email: amandally@hotmail.com.br

### **RESUMO**

A quantidade crescente de resíduos gerados na agroindústria suscita novas alternativas de aproveitamento desses subprodutos. Foi com esse objetivo que se estudou as fibras da prensagem do mesocarpo do dendê, resíduo gerado na cadeia de produção de biodiesel. Na busca de soluções de caráter aplicado e inovador, estudou-se o resíduo lignocelulósico visando à elaboração de novos materiais biodegradáveis. Nanoestruturas de celulose foram obtidas pro meio da hidrólise ácida da fibra e caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão, termogravimetria e difração de raio X.

**Palavras-chave:** dendê, nanocelulose, biodiesel, resíduos.

## 1. INTRODUÇÃO

Os estudos realizados para o aproveitamento dos resíduos obtidos a partir da agroindústria estão cada vez mais acentuados, tornando-se mais freqüente as pesquisas voltadas ao aproveitamento da biomassa da forma mais racional possível. O aproveitamento de resíduos da cadeia do biocombustível tem sido objeto de estudos recentes (WU et al., 2009; RODRIGUEZ et al., 2008). O desenvolvimento de novas alternativas amplia as opções de agregação de valor e contribui para reduzir os impactos ambientais negativos. Na busca de soluções que apresentem caráter aplicado e inovador, destacam-se os trabalhos que apontam a produção de novos materiais (UJANG, 2006).

Dentre as oleaginosas, o dendê (*Elaeis guineensis*) é a que apresenta a maior produtividade por área cultivada. A torta de dendê, obtida pela prensagem da extração do óleo, é uma excelente fonte de fibra que poderá ser utilizada desde a alimentação animal até a elaboração de materiais biodegradáveis. Já existem alguns estudos que abordam o uso das fibras de dendê como meio adsorvente para remoção de metais pesados (Isa te al., 2008). Também são reportados na literatura estudos sobre o desenvolvimento de biocompósitos que utilizam polímeros sintéticos e fibras extraídas de resíduos de dendê (Khalid et al., 2008; Khalil et al., 2009). As fibras naturais têm várias vantagens perante as fibras sintéticas, pois apresentam baixa densidade, são biodegradáveis, fáceis para processar, reativas (referentes à adição de produtos químicos e funcionalidade) e têm baixo custo.

No campo dos novos materiais, destaca-se a nanocelulose, extraída de fontes lignocelulósicas. O interesse por essas nanoestruturas tem crescido principalmente por causa das características mecânicas excepcionais desses materiais, dos benefícios ambientais e do baixo custo. A aplicabilidade desses novos materiais abrange varias áreas, desde a indústria de embalagens, automotiva até a construção civil.

Este trabalho teve como objetivo analisar o comportamento térmico das fibras resultantes da prensagem do mesocarpo do dendê e caracterizar a nanocelulose obtida por hidrólise ácida.

## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Dentro da visão moderna de biorrefinaria, biomassa é convertida em uma variedade de produtos, com pouco desperdício e mínimas emissões, trazendo novas oportunidades de ganho. Nesse contexto, este estudo foi proposto com o objetivo de caracterizar e manipular relevante resíduo decorrente da produção do biocombustível (torta de dendê), agregando valor por meio do desenvolvimento de novos produtos e tecnologias. O destaque é dado ao aproveitamento desse resíduos na linha temática de novos materiais (compósitos, filmes e nanoestruturas).

Os materiais biodegradáveis, produzidos a partir de resíduos lignocelulósicos, além de se decompor com mais facilidade que os convencionais (derivados do petróleo), são obtidos a partir de fontes renováveis na natureza. Muitos trabalhos já vem sendo realizados destacando-se o aproveitamento de fibras naturais para obtenção de nanopartículas de celulose (Alemdar e Sain, 2008).

A nanociência tem como objeto de estudo investigar as propriedades dos materiais na escala de um a dezenas de nanômetros ( $1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$ ), o que corresponde ao nível atômico e molecular. Os materiais na escala nanométrica podem apresentar novos comportamentos e/ou propriedades diferentes daquelas em escala macroscópica (Durán et al., 2006).

A Lignina é um dos principais componentes da fibra vegetal, conferindo maior rigidez e dificultando a acessibilidade a celulose da fibra. Daí a importância da remoção desse polímero orgânico para que a fibra fique mais susceptível ao ataque ácido e conseqüentemente a obtenção de uma nanoestrutura satisfatória.

Dentre os tratamentos químicos relatados na literatura para obtenção de polpas celulósicas destacam-se a mercerização com hidróxido de sódio para remoção de lignina e extrativos, o branqueamento com peróxido de hidrogênio para o clareamento das fibras e a hidrólise com ácido sulfúrico para obtenção da nanocelulose (Brasileiro et al., 2001).

### 3. DESCRIÇÃO DA PROPOSTA

Este trabalho tem como principal objetivo estudar o comportamento das fibras obtidas a partir da prensagem do mesocarpo do dendê quando submetidas a tratamentos químicos, incluindo desde o pré-tratamento para o branqueamento das fibras até a obtenção de nanocelulose.

### 4. METODOLOGIA

As fibras do mesocarpo do dendê foram fornecidas pela Embrapa Amazônia Oriental (Belém-PA). Inicialmente, foram moídas em um moinho de facas (Tecnal-TE 058) e selecionadas com auxílio de uma peneira granulométrica de 35 Mesh. As fibras foram submetidas a uma lavagem com água a 50°C, por 2 horas, na razão de 1:5 (g/mL), e secas até peso constante. As fibras foram tratadas com solução alcalina e com uma mistura de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/NaOH, objetivando remover macromoléculas amorfas presentes nas fibras. A extração da nanocelulose de dendê foi realizada por hidrólise ácida, utilizando-se ácido sulfúrico 60% (m/m), a 45°C por 150 min, sob agitação mecânica vigorosa. As suspensões foram submetidas a centrifugações sucessivas, e levadas à diálise até atingirem a neutralidade.

A estabilidade térmica das fibras foi avaliada por termogravimetria (TG), em um equipamento da METTLER TOLEDO, sob taxa de aquecimento de 10°C/min, de 25 a 800°C, sob atmosfera inerte com fluxo de 50 ml/min.

As medidas de Difração de Raios X de dendê naturais ou submetidas a tratamento foram realizadas em um difratômetro Xpert modelo MPD, com tubo de Co em 40kV e 30mA. Este método foi desenvolvido por Segal e colaboradores tendo sido largamente utilizado para o estudo de fibras naturais (Segal et al., 1959).

O índice de cristalinidade ( $I_c$ ) da celulose foi calculado através da equação:

$$I_c = 1 - (I_1 / I_2) \quad [\text{Eq. 01}]$$

onde:

$I_1$  = intensidade do mínimo de difração, relacionada à parte amorfa;

$I_2$  = intensidade do máximo de difração, relacionada à parte cristalina.

As nanoestruturas de celulose obtidas pelo tratamento ácido foram visualizadas com o auxílio de um Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET; FEI Morgani 268D). As suspensões de nanocelulose foram sonicadas por 30 minutos, antes de pingar uma gota na grade de níquel, de 300 mesh, recoberta com filme (Formvar). A gota permaneceu por 2 minutos, antes de ter o excesso drenado com o auxílio de papel de filtro. A seguir, a grade foi colocada sobre uma gota de acetato de uranila a 20%, repetindo-se o procedimento mais duas vezes. Após 24 horas de secagem, as grades foram analisadas em Microscópio Eletrônico de Transmissão, com resolução de 0,2 nm. As imagens foram analisadas com o software Gimp 2.6 para cálculo de comprimento (nm), largura (nm) e razão de aspecto de 100 cristais em cada tratamento, calculando-se as médias, desvios padrões e intervalos de confiança. O teste de diferença de médias foi realizado com o programa Sisvar, versão 5.3.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Pré-tratamento das fibras

O pré-tratamento químico, com peróxido de hidrogênio 20% e hidróxido de sódio 4%, proporcionou uma modificação na coloração das fibras, tornando-as mais claras, o que indica remoção de parte da lignina e grupos cromóforos, responsáveis pela coloração escura das fibras lignocelulósicas [Figura 1 (a), (b)]. A lignina funciona como uma matriz onde a celulose encontra-se impregnada e sua remoção promove um aumento da acessibilidade da celulose para o ataque com ácido sulfúrico. Entretanto, sua remoção total pode se tornar um processo demasiadamente caro e demorado, e ainda, promover a degradação da fibra.

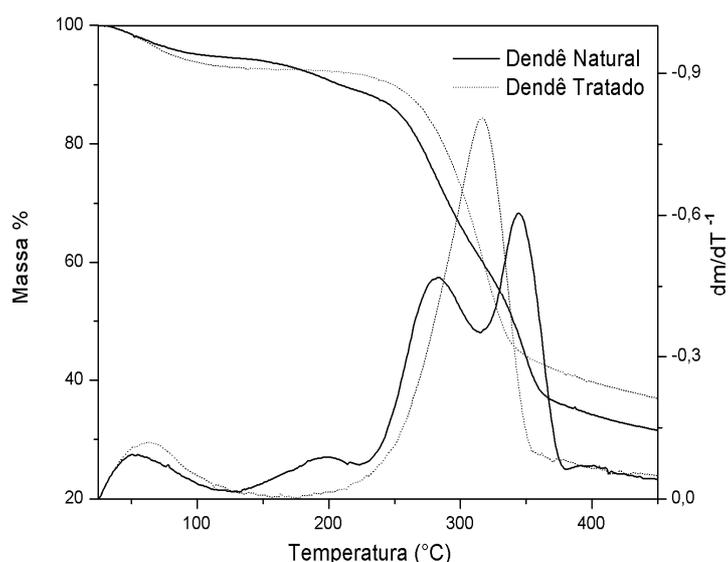


**Figura 1: Fibra de dendê natural (a), Fibras de dendê branqueado (b).**

Através da análise Termogravimétrica (TG) pôde-se determinar a estabilidade térmica das fibras com o aumento da temperatura, ou seja, a temperatura em que o material começa a sofrer reações de degradação (Lasley et al., 1993). Nota-se pelos gráficos de TG e DTG que o tratamento químico aumentou a resistência da fibra, fato este observado pela menor perda de massa com o acréscimo da temperatura.

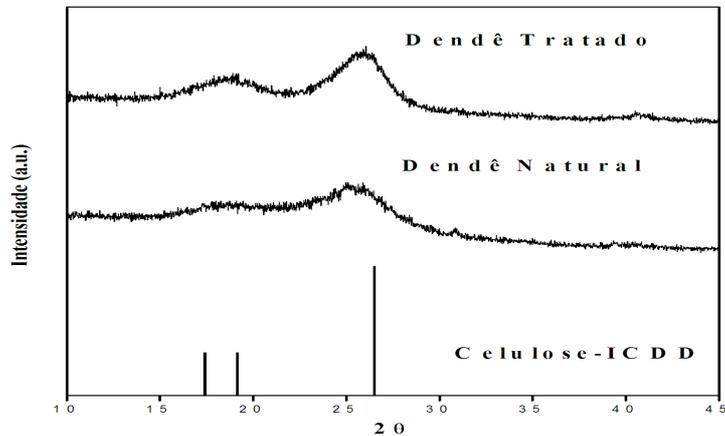
As curvas TG/DTG (Figura 2) evidenciaram quatro etapas de perda de massa para a fibra não tratada. A primeira ocorreu entre 25 e 120°C, ( $\Delta m = 5\%$ ) e é devida a eliminação de água de umidade ou superficial. As três etapas seguintes corresponderam à decomposição térmica da matéria orgânica. Os três picos observados na curva DTG podem ser associados, respectivamente, à perda de água, resíduos, óleo vegetal, hemiceluloses, celulose e lignina.

Na curva TG para a fibra tratada, podem ser observados dois eventos de perda de massa: no primeiro, próximo a 80°C, há uma perda de massa de aproximadamente 5%, relativo à evaporação da água e de componentes de baixo peso molecular das fibras. Até 286°C, a fibra se mantém estável e entre 286 e 340°C, ocorre o segundo evento de perda de massa, devido à degradação majoritária de celulose.



**Figura 2: TG e DT da fibra natural e da fibra tratada (branqueada) do mesocarpo da prensagem do dendê.**

Através dos difratogramas apresentados na Figura 3, pôde-se identificar as mudanças estruturais nas fases cristalinas e amorfas após o tratamento das fibras Lignocelulósicas da torta de dendê. Observa-se ainda, a presença dos principais picos referentes aos planos cristalográficos da celulose nos seguintes ângulos de Bragg ( $2\theta$ ): 17; 19; 26. (Abou-Sekkin et. Al, 1986). O aumento do índice de cristalinidade da fibra tratada (Tabela 1) evidência a redução da porção amorfa presente na fibra. O fato do valor ter praticamente dobrado mostra que os tratamentos prévios foram bastante eficientes. A Tabela 1 mostra também a temperatura inicial de degradação térmica.



**Figura 3: Difratograma das amostras de dendê natural e tratado em comparação com celulose comercial.**

**Tabela 1: Índice de cristalinidade ( $I_{CR}$ ) e temperatura de início da degradação térmica ( $T_{ONSET}$ )**

Amostra	$I_{CR}(\%)$	$T_{ONSET}(^{\circ}C)$
Dendê natural	25,67	261
Dendê tratado	47,03	281

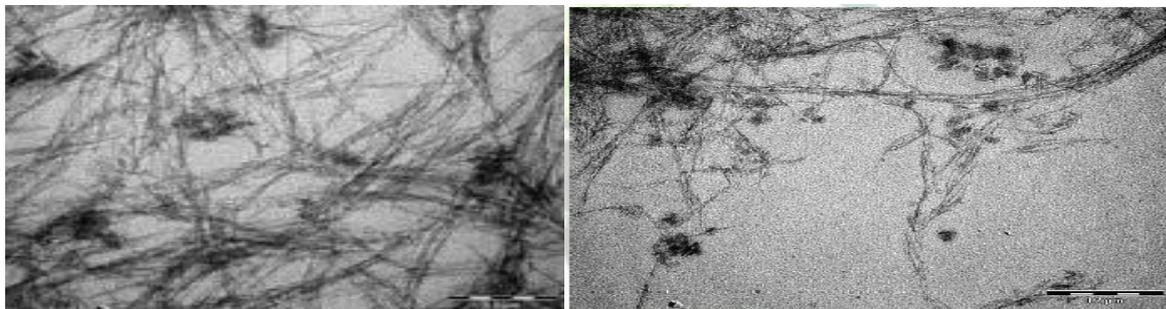
## 4.2.Extração de nanocelulose

Na Figura 4 é apresentada a nanocelulose obtida por hidrólise. Nota-se que mesmo após os pré-tratamentos, a coloração escura evidência a presença de lignina, remanescente das fibras. A fibra do dendê apresenta um conteúdo de lignina insolúvel de cerca de 50% (João Paulo et al., 2009).



**Figura 4: Solução de nanocelulose em placa de petri.**

Na Figura 4 são apresentadas micrografias de suspensão de nanocelulose extraída da fibra da prensagem do mesocarpo do dendê. Observam-se algumas nanofibras individualizadas, revelando o formato agulhado das mesmas. Tipicamente, os monocristais apresentaram comprimentos (L) de  $172 \pm 15$  nm e diâmetros (d) situados em torno de 5 nm; o que reproduziu razões de aspecto (L/d) tão altas quanto 39.



**Figura 4:** Micrografias de suspensão de nanocelulose extraída da fibra da prensagem do mesocarpo do dendê.

## 5. DISCUSSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os tratamentos aplicados às fibras do mesocarpo da prensagem do dendê melhoraram a estabilidade térmica e a cristalinidade das mesmas, devido a remoção dos domínios amorfos. Foi possível obter nanoestruturas de celulose a partir do resíduo fibroso decorrente da produção do biodiesel de dendê. As nanoestruturas obtidas apresentam potencial para serem incorporadas em matrizes poliméricas, possibilitando o desenvolvimento de materiais avançados e agregando valor à cadeia produtiva do dendê.

## REFERÊNCIAS

ABOU-SEKKINA, M., SAKRAN, M., SAAFAN, A., *Ind. Chem. Prod. Res. Develop.*, 25, 676, (1986).

ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering*, v.28, p.1-63, 2000.

ALMEDAR, A.; SAIN, M. Biocomposites from wheat straw nanofibers: Morphology, thermal and mechanical properties. *Composites Science and Technology* 68 (2008) 557-565

ALEMDAR, A.; SAIN, M. Biocomposites from wheat straw nanofibers: Morphology, thermal and mechanical properties. *Composites Science and Technology* 68 (2008) 557-565.

BATTISTA, O.A.; SMITH, P.A. MICROCRYSTALLINE CELLULOSE. The oldest polymer finds new industrial uses. *Industrial and Engineering Chemistry*, v.54, n.9, 1962.

BRASILEIRO, L. B.; COLODETTE, J. L.; PILÓ-VELOZO, D. A UTILIZAÇÃO DE PERÁCIDOS NA DESLIGNIFICAÇÃO E NO BRANQUEAMENTO DE POLPAS CELULÓSICAS. *Química Nova*, v. 24, n. 6, p. 819-829, 2001.

Ceplac: < <http://www.ceplac.gov.br/index.asp> > Acesso em 01 jul. 2010, às 22:00 h.

DINAND, E.; CHANZY, H.; VIGNON, M. R. Parenchymal cell cellulose from sugar beet pulp: preparation and properties. *Cellulose* 1996, v3, 1, 183-188.

DURÁN, N.; MATTOSO, L. H. C.; MORAIS, P. C. NANOTECNOLOGIA: Introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação. São Paulo: Artiliber Editora, 2006.

GUTIERREZ, L. F.; SANCHEZ, O. J.; CARDONA, C.A. Process integration possibilities for biodiesel production from palm oil using ethanol obtained from lignocellulosic residues of oil palm industry. *Bioresource Technology*, Essex, v. 100, n. 3, p. 1227-1237, 2009.

LU, Y.; WENG, L.; CAO X. Biocomposites of plasticized starch reinforced with cellulose crystallites from cottonseed linter. *Macromolecular Bioscience*, v.5, n.1, p.1101-1107, 2005.

OKSMAN, K.; MATHEW, A.P.; BONDESON, D.; KVIEN, I. Manufacturing process of cellulose whiskers/polylactic acid nanocomposites. *Composites Science and Technology*, v.66, n.15, p.2776-2784, 2006.

RODRIGUEZ, A. L.; BALBINOT, N. M. S.; Mählmann, C M; SCHNEIDER, R.C.S. Uso de co-produtos da extração de óleo de girassol na obtenção de compósitos.. In: VI Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental, 2008, Porto Alegre / RS. VI Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental, 2008.

SEGAL, L.; CREELY, J.J.; MARTIN, A.E. & CONRAD, SEGAL, L.; CREELY, J.J.; MARTIN, A.E. & CONRAD, CM. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. *Textile Research Journal*, Princeton, 29(10):786-794, 1959

SILVA, D. J.; D'ALMEIDA, M.L.O. Nanocristais de celulose. **O PAPEL**, v. 70, n. 07, p. 34 – 52, jul 2009.

UJANG, K. Bio-porec-bioplástico production from biological palm oil waste recovery. Silver Medal - Malaysia Technology Expo (MTE) 2006, Disponível em <<http://www.rmc.utm.my/product%20features/pdf2007/zaini%20ujang.pdf>> Acesso em 24 de março de 2009.

WU, T. Y.; MOHAMMAD, A. W.; JAHIM, J. M.; ANUAR, N. A holistic approach to managing palm oil mill effluent (POME): Biotechnological advances in the sustainable reuse of POME. *Biotechnology Advances* 27 (2009) 40–52.