
OBTENÇÃO DE NANOCELULOSE EXTRAÍDA DE RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS DA Prensagem DO MESOCARPO DO DENDÊ

Nágila Freitas Souza¹, José Aurélio Pinheiro², Ana Iraidy Brígida³, João Paulo Saraiva Morais⁴, Lílian Chayn Alexandre⁵, Men de Sá Moreira Souza Filho⁵, Morsyleide de Freitas Rosa⁵,

Universidade Federal do Ceará, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, Embrapa Alimentos, ⁴Embrapa Algodão, ⁵Embrapa Agroindústria Tropical, morsyleide.rosa@embrapa.br

Projeto Componente: PC4 **Plano de Ação:** PA2

Resumo

A quantidade crescente de resíduos gerados na agroindústria suscita novas alternativas de aproveitamento desses subprodutos. O presente trabalho teve por objetivo obter e caracterizar nanocelulose a partir das fibras da prensagem do mesocarpo do dendê. Inicialmente, as fibras foram submetidas à pré-tratamento alcalino seguido de branqueamento em meio básico com peróxido. A nanocelulose obtida por hidrólise ácida das fibras branqueadas apresentou elevada razão de aspecto (35 ± 3) e cristalinidade em torno de 71%.

Palavras-chave: Whiskers, fibras vegetais, bionanocompósitos.

Publicações relacionadas

SOUZA NF, SOUZA FILHO MSM, MORAIS JPS, PIRES C, ROSA MF. Análise comparativa entre as frações lignocelulósicas das fibras de dendê bruta e tratada. In: 11 CBPOL, Campos do Jordão, 2011.

Introdução

A busca por materiais biodegradáveis aliada a novas tecnologias tem instigado pesquisas no âmbito do aproveitamento de resíduos oriundos do processamento da agroindústria. Nesse contexto, destaca-se a extração de óleo de dendê (*Elaeis guineensis*) para produção de biodiesel.

Durante o processamento dos frutos do dendezeiro são gerados diferentes resíduos, dentre eles as fibras da prensagem do mesocarpo de dendê (REDSHAW, 2003). Visto que a produção de resíduos de dendê provavelmente será elevada e será ampliada com o aumento do consumo de biodiesel e da redução de combustíveis fósseis, haverá grande quantidade de resíduos de fibras facilmente disponíveis para aplicações de maior valor agregado. A prospecção de novos usos desses recursos vem sendo buscada pelos pesquisadores (CHIEW; CHEONG, 2012; SHINOJ et al., 2011). O presente trabalho teve por objetivo obter e caracterizar nanocelulose, obtida a partir da hidrólise ácida de fibras do mesocarpo do dendê, previamente submetidas à polpação livre de cloro.

Materiais e métodos

As fibras do mesocarpo do dendê foram gentilmente fornecidas pela Embrapa Amazônia Oriental, localizada no Estado do Pará. As fibras foram previamente caracterizadas quimicamente, apresentando altos valores de lignina (49%) e 38,3% de holocelulose.

Pré-tratamento das fibras

As fibras foram moídas em um moinho de facas e a fração maior que 35 mesh selecionadas com auxílio de um conjunto de peneiras granulométricas.

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 em estufa elétrica. Após secagem, foram tratadas com solução alcalina de NaOH 2% (m/v), por 120 minutos a 80°C, na razão de 1:5 (g/mL), para remoção de sujidades. Para o branqueamento, foram utilizados 5g de fibra em suspensão com 100 mL de H₂O₂ 20 % (v/v) e 30 mL de NaOH 4% (m/v), por 90 minutos a 55°C.

Obtenção da nanocelulose

A extração da nanocelulose foi realizada por meio de hidrólise ácida, com 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.

Caracterização morfológica das fibras e suas nanoestruturas

Análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das fibras bruta e branqueada foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura ZEISS–DSM 940 A, operando a 15 kV.

A suspensão de nanocelulose foi visualizada com o auxílio de um Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET; FEI Morgani 268D). As imagens foram analisadas com o software Gimp 2.6 para cálculo de comprimento (L), largura (D) e razão de aspecto (L/D) com base na medida de pelo menos 100 cristais.

Para análise de potencial zeta, a nanocelulose foi filtrada em uma membrana em ésteres de celulose constituída de 75% de nitrato e 80% de acetato com tamanho de 47 mm e diâmetro dos poros de 45µm. Em seguida foi ultrassonicada durante 30 min em um banho ultra-sônico da marca Unique, modelo USC-1400 (40 kHz de ultra-som de frequência, 135W RMS de potência).

As medidas de Difração de Raios X da fibra bruta, branqueada e nanocelulose foram realizadas em um difratômetro Xpert modelo MPD, com tubo de Co em 40kV e 30mA, na escala de 10° a 50° em 2θ. O índice de cristalinidade (IC) foi calculado pela diferença entre uma unidade e a razão entre a intensidade do mínimo e do máximo de difração relacionada à parte amorfa e cristalina, respectivamente (SEGAL et al., 1959).

Resultados e discussão

A Fig. 1 apresenta uma eletromicrografia da superfície da fibra após o branqueamento. A imagem sugere a remoção parcial de sujidades presentes nas fibras após os tratamentos químicos. Foi observado ainda uma superfície mais exposta e áspera devido à fibrilação do material. Isto pode indicar a remoção parcial de componentes não celulósicos tais como hemiceluloses, lignina, pectina, cera, e outras impurezas na matéria-prima.

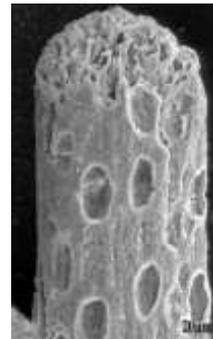


Fig. 1. MEV da fibra de dendê branqueada

A suspensão de nanocelulose obtida apresentou aspecto gelatinoso típico e coloração escura, possivelmente em razão da lignina ainda remanescente dos tratamentos aplicados nas fibras. A Fig. 2 apresenta micrografias, obtidas por TEM, da suspensão de nanocelulose.

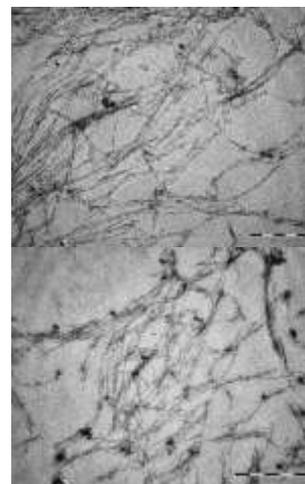


Fig. 2 Fotomicrografias de suspensão de nanocelulose extraída da fibra da prensagem do mesocarpo do dendê.

As nanopartículas constituíram-se de estruturas alongadas e dispersas, mas com tendência à aglomeração. De acordo com as medições, o comprimento (L) médio das nanoestruturas de celulose de dendê foi de 171 ± 15 e o diâmetro (D) médio de $5,5 \pm 0,5$, o que correspondeu a uma razão de aspecto (L/D) 35 ± 3 , considerada alta, comparando-se com valores obtidos em outros trabalhos (MARTINS et al., 2011; JOHAR et al., 2012). Nanoestruturas com elevada razão de aspecto têm a capacidade de melhorar a tensão mecânica na área interfacial entre a matriz polimérica e o agente de reforço, resultando em melhoria das propriedades mecânicas do material.

Um aspecto a considerar é a presença de lignina residual, remanescente dos pré-tratamentos, que pode dificultar a individualização dos whiskers, mantendo-os ainda ligeiramente ligados, com conseqüente aumento

no comprimento da nanoestrutura.

O valor de potencial zeta obtido para a suspensão de nanocelulose de dendê ($-26,1 \pm 2,4$ mV) indica a presença de grupamentos aniônicos como sulfatos oriundos da hidrólise com ácido sulfúrico. Como o valor em módulo é maior que 25 mV, a suspensão é considerada estável (Mirhosseini et al., 2008).

Os difratogramas (Fig. 3) mostram os padrões de difração obtidos para a fibra bruta e nanocelulose.

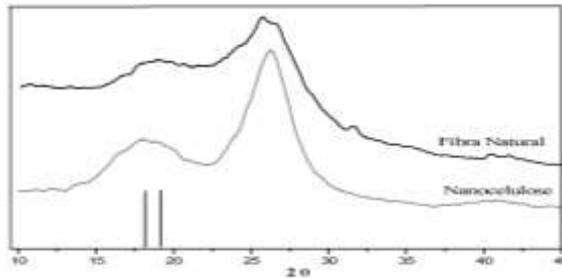


Fig. 3 Difratogramas das fibras da prensagem do mesocarpo do dendê bruta e da nanocelulose obtida

Como esperado, as fibras não tratadas apresentaram pico com baixa cristalinidade em virtude da maior porção amorfa, influenciada pelo elevado teor de lignina (49%). Com relação à nanocelulose, os picos cristalinos foram mais acentuados e intensos em razão da remoção de domínios amorfos (hemicelulose e lignina, por exemplo) e conseqüentemente aumentando o grau de cristalinidade.

Os índices de cristalinidade calculados para fibra bruta e nanocelulose foram 38,5% e 70,9%, respectivamente. Esse aumento na cristalinidade é esperado e já foi relatado em outros estudos com diferentes fontes lignocelulósicas (JOHAR et al., 2012; ROSA et al., 2010).

Conclusões

Foi possível extrair nanocelulose da fibra da prensagem do mesocarpo do dendê, com alta razão de aspecto (35 ± 3), alto índice de cristalinidade (70,9%) e bom potencial zeta ($-26,1 \pm 2,4$ mV), usando-se uma rota mais de acordo com a Química Verde de polpação alcalina.

Os pré-tratamentos aplicados foram eficientes na remoção de parte do conteúdo amorfo, mas lignina remanescente nas fibras resultaram em uma suspensão de nanocelulose de coloração escura.

Considerando o alto teor de lignina presente na

fibra, deve-se considerar uma abordagem buscando também sua recuperação.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Capes, Finep, CNPq e Projeto MP1 Rede Agronano – Embrapa.

Referências

- CHIEW, Y.L.; CHEONG, K.Y. Growth of SiC nanowires using oil palm empty fruit bunch fibres infiltrated with tetraethyl orthosilicate. *Physica*, v. 44, p. 2041–2049, 2012.
- JOHAR, N.; AHMAD, I.; DUFRESNE, A. Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk. *Industrial Crops and Products*, v. 37, p. 93– 99, 2012.
- MARTINS, M.A.; TEIXEIRA, E. M.; CORRÊA, A.C.; FERREIRA, M.; MATTOSO, L.H.C. Extraction and characterization of cellulose whiskers from commercial cotton fibers. *Journal of Materials Science*, v. 46, p. 7858–7864, 2011.
- MIRHOSSEINI, H.; TAN, C.P.; HAMID, N.S.A.; YUSOF, S. Effect of Arabic gum, xanthan gum and orange oil contents on zeta-potential, conductivity, stability, size index and pH of orange beverage emulsion. *Colloids and Surfaces A: hysicochemical and Engineering Aspects*, v. 315, n.1-3, p. 47-56, 2008.
- REDSHAW, M. Utilization of field residues and mill by-products. In: FAIRHURST, T.; HÄRDTER, R. (Ed.). *Oil Palm: management for large and sustainable yields*. Singapore: PPI; PPIC; Basel: IPI. p. 307-320, 2003.
- ROSA, M.F.; MEDEIROS, E.S.; MALMONGE, J.A.; GREGORSKI, K.S.; WOOD, D.F.; MATTOSO, L.H.C.; GLENN, G.; W.J. ORTS; IMAM, S.H. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. *Carbohydrate Polymers*, v. 81, p. 83–92, 2010.
- SEGAL, L.; CREELY, J.J.; MARTIN, A.E.; CONRAD, C.M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. *Textile Research Journal*, Princeton, v. 29, n. 10, p. 786-794, 1959.
- SHINOJ, S.; VISVANATHAN, R.; PANIGRAHI, S.; KOCHUBABU, M. Review: Oil palm fiber (OPF) and its composites. *Industrial Crops and Products*, v. 33, p. 7–22, 2011.