

## NANOCELULOSE E LIGNINA OBTIDAS DE FIBRAS DO MESOCARPO DO DENDÊ

Nágila Freitas Souza<sup>1</sup>, José Aurélio Pinheiro<sup>2</sup>, Ana Iraydi Santa Brígida<sup>4</sup>, João Paulo Saraiva de Moraes<sup>5</sup>, Mén de  
sá Moreira de Souza Filho<sup>3</sup>, Lilian Chain Alexandre<sup>3</sup>, Morsyleide de Freitas Rosa<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Engenharia Química - UFC – CE (nagila.cefet@gmail.com)

<sup>2</sup>Instituto Federal do Ceará-IFCE-CE

<sup>3</sup>Embrapa Agroindústria Tropical,

<sup>4</sup>Embrapa Alimentos

<sup>5</sup>Embrapa Algodão

O presente estudo investigou os potenciais coprodutos, como nanocelulose e lignina, obtidos a partir dos resíduos fibrosos da prensagem do mesocarpo do dendê. A partir de um processo sustentável, acetosolv, foi possível extrair e caracterizar nanocelulose e lignina. Tanto as fibras obtidas a partir do tratamento com ácido acético quanto as branqueadas foram caracterizadas quanto lignina insolúvel, FTIR e MEV. A nanocelulose obtida da hidrólise das fibras branqueadas foi caracterizada quanto ao tamanho de partícula, potencial zeta e espectroscopia do infravermelho (FTIR). A lignina extraída foi caracterizada por análise lignina insolúvel e FTIR.

**Palavras-chave:** Resíduos, organosolv, nanowhiskers, lignina, biomassa.

### Introdução

O Brasil encontra-se em uma posição privilegiada do planeta, por possuir abundância de matérias-primas vegetais, de diferentes fontes, que são recursos com potencial para originar produtos de valor agregado [1]. Esses materiais e seus resíduos agroindustriais são uma excelente fonte de materiais lignocelulósicos, principalmente celulose e lignina. Nos últimos anos, cresce o interesse comercial sobre essas macromoléculas.

Fibras da casca do coco (*Cocos nucifera*), fibras do línter do algodão (*Gossypium hirsutum*), fibras dos cachos vazios dos frutos do dendê (*Elaeisis guineensis*), fibras da casca de arroz (*Oryza sativa*) [3,4,5,6] são exemplos de biomassas vegetais usualmente empregadas, em vários países, como fonte de celulose e lignina.

A celulose extraída pode ser tratada, por hidrólise ácida, para obtenção de nanocristais de celulose, um material de alto valor agregado, reforço em matrizes poliméricas, que melhora as suas propriedades mecânicas e de barreira [2].

A lignina é um coproduto usualmente obtido a partir da produção de pastas celulósicas e de papel [1]. Seu interesse vem crescendo em virtude do aumento na sua demanda para uso como ligante, dispersante, dentre outros, não se limitando apenas a produção de energia.

O dendê (*Elaeisis guineensis*) vem tendo seu plantio estimulado para aumentar o fornecimento de seu óleo, que tem finalidades alimentares e energéticas. O óleo de dendê é obtido da prensagem do mesocarpo, e origina fibras obtidas da prensagem do mesocarpo do dendê como um coproduto que é uma excelente fonte de celulose e lignina.

Este trabalho relata o fracionamento de fibras da prensagem do mesocarpo de dendê, com foco no conceito de biorrefinaria, utilizando-se um solvente orgânico reciclável (ácido acético), para obter-se uma fração de celulose e uma de lignina. As fibras celulósicas brutas, as fibras sem lignina, a lignina e a nanocelulose obtidas foram caracterizadas, conforme descrição a seguir.

### Parte Experimental

#### 1. Materiais

As fibras do mesocarpo do dendê foram gentilmente fornecidas pela Embrapa Amazônia Oriental, no Estado do Pará, e os reagentes utilizados foram comprados da VETEQ química fina (Duque de Caxias, RJ, Brasil).

#### 2. Processamento das fibras

As fibras da prensagem do mesocarpo de dendê foram moídas em um moinho de facas e granulometricamente fracionadas com um conjunto de peneiras, utilizando-se as fibras maiores que 35 Mesh. A deslignificação foi realizada em sistema de refluxo em balão de fundo chato à pressão atmosférica e 115 °C por 3 horas. Foram utilizados 10 g de fibra para 95 mL de solução acetosolv (88 mL de CH<sub>3</sub>COOH + 1,34 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 6,22 mL de água destilada). A polpa resultante foi filtrada em papel de filtro de 28 µm de abertura, obtendo-se a fibra sem lignina e o licor ácido com lignina. A fração fibrosa foi lavada com solução de ácido acético a quente até o líquido de lavagem das fibras apresentar coloração bem clara, indicando a remoção parcial da lignina na superfície das fibras. Os licores de lavagem foram

reunidos e armazenados, enquanto as fibras foram lavadas com água destilada até pH constante e colocadas em estufa com circulação de ar a 45 °C até atingirem peso constante. Posteriormente, o licor rico em lignina foi recolhido e rotavevaporado para separação do ácido acético e da lignina. O ácido reciclado foi guardado para ser reutilizado nas demais extrações, enquanto a lignina foi precipitada com água destilada e reservada por 24 horas, sendo filtrada em papel de filtro com abertura dos poros de 8 µm e secas até peso constante em estufa elétrica.

Posteriormente, parte das fibras foi branqueada para obtenção de uma polpa de celulose, posteriormente usada para obtenção de nanocelulose. O branqueamento das fibras foi feito na proporção de 5 g de material para 130 mL de solução alvejante, constituída de 100 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% (v/v) e 30 mL de NaOH 4% (m/v), por 90 minutos a 55 °C.

As fibras branqueadas foram submetidas à metodologia sugerida por [8], com pequenas modificações. Utilizou-se ácido sulfúrico 60% (m/m), a 45°C por 120 min, sob agitação mecânica vigorosa. As suspensões foram submetidas a centrifugações e lavagens sucessivas, e levadas à diálise até atingirem pH próximo à água de diálise.

### 3. Caracterização da lignina

A lignina obtida foi caracterizada através da análise de lignina insolúvel [7]. Foi calculado ainda o rendimento médio da lignina extraída do processo. Também foi realizada uma análise de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), na região do infravermelho de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>, por peletização com pastilhas de KBr, na proporção de 1% de amostra por pastilha.

### 4. Caracterização das fibras

As fibras foram caracterizadas através da análise de lignina insolúvel e FTIR, igual ao descrito no tópico 3, e também foram analisadas por MEV. As fibras brutas e branqueadas foram metalizadas com ouro e analisadas em MEV operando a 15 kV.

### 5. Caracterização da nanocelulose

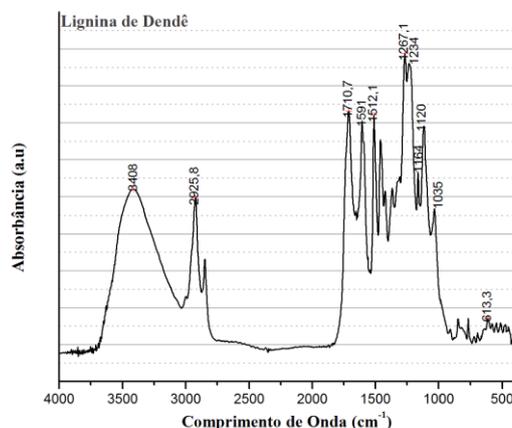
As nanoceluloses extraídas foram caracterizadas por FTIR, tamanho de partícula e potencial zeta, medidos com zetazizer.

## Resultados e Discussão

### 1. Caracterização da lignina

As fibras de dendê brutas apresentam um teor de lignina de cerca de 30%, que pode ser considerado elevado, quando comparado com outras fontes vegetais [3,6,9]. A lignina extraída do processo acetosolv apresentou um teor de lignina insolúvel em torno de 32%. O rendimento da lignina extraída de fibras de palha de milho com acetato de etila, etanol, água, e ácido sulfúrico puro como catalisador foi em torno de 72% [10]. A lignina obtida no presente trabalho não passou por processo de purificação, podendo, assim, apresentar alguns contaminantes como hemiceluloses e cinzas.

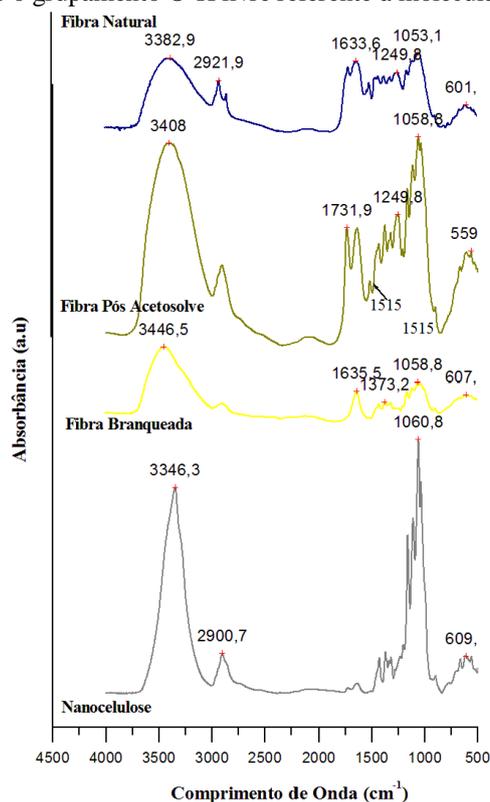
A Fig. 1 indica os principais picos referentes à molécula de lignina extraída das fibras de dendê. As bandas mais características da molécula de lignina estão entre picos 1593 cm<sup>-1</sup> e 1506 cm<sup>-1</sup>, correspondentes às vibrações do esqueleto aromático [11]. A banda 1234 cm<sup>-1</sup> refere-se ao grupo C=O do anel siringil derivado do álcool sinapílico, molécula precursora da lignina. A banda 1120 cm<sup>-1</sup> pertence à deformação plana do grupamento C-H, onde o grupamento guaiacil prevalece sobre o siringil. O pico em 3408 cm<sup>-1</sup> refere-se a amostras de lignina que passaram por um tratamento com ácido acético, indicando que esse tratamento prévio possibilitou a hidrólise de ligações de éter e formação de novos grupamentos OH [12]. A banda registrada na região de 1705-1720 cm<sup>-1</sup> foi de intensidade bastante considerável, indicando grupamentos carbonila e carboxila, C=O, não conjugados. Sinais fortes em 1230-1250, 1166 e 1123 cm<sup>-1</sup> correspondentes a guaiacil, p-hidroxi-fenil-propano e siringil também foram detectados [12].



**Fig. 1** Espectro de Infravermelho por Transformadas de Fourier (FTIR) da lignina extraída das fibras de dendê.

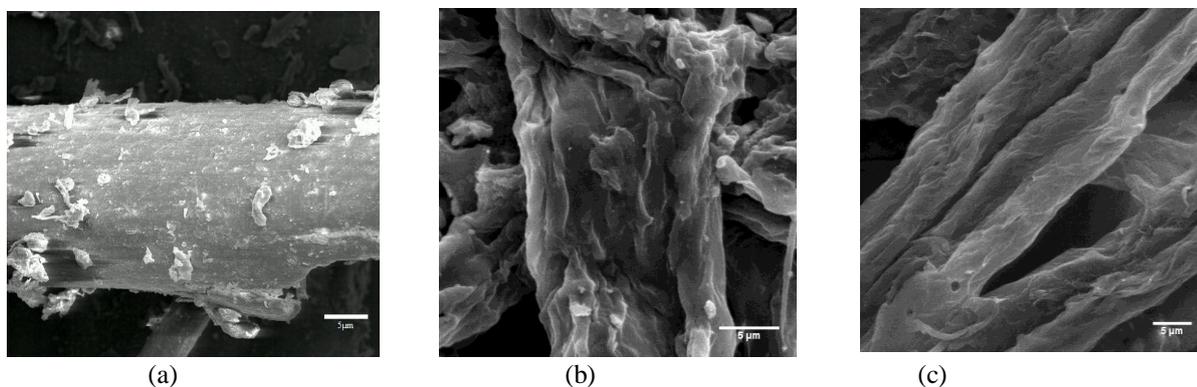
## 2. Caracterização das fibras e nanocelulose

A Fig. 2 apresenta o espectro de FTIR e os picos correspondentes para a fibra natural, pós-processo acetosolv, fibra branqueada e nanocelulose. A banda do espectro com intensidade em  $1515\text{ cm}^{-1}$  nas fibras submetidas à etapa de remoção de lignina com solução à base de ácido acético é referente às vibrações C=C de anel aromático presentes na molécula de lignina. A presença mínima desse pico é ainda corroborada pelo teor de lignina insolúvel em torno de 48%, indicando assim que a lignina precisa de um processo complementar de purificação. Percebe-se a redução gradual da intensidade dos picos indicativos de lignina quando comparada às fibras bruta e branqueada, sendo imperceptíveis na nanocelulose. A intensidade do pico em  $1737\text{ cm}^{-1}$  refere-se aos grupos C=O de ésteres e ácidos fenólicos que são os principais constituintes de extrativos. Verifica-se também que a hemicelulose apresenta-se com baixa intensidade nas fibras pós acetosolv [13,3,14]. A banda aproximadamente em  $3400\text{ cm}^{-1}$  aparece com maior intensidade no gráfico referente à nanocelulose, indicando o grupamento O-H livre referente à molécula da celulose [15].



**Fig. 2** Espectro de Infravermelho por Transformadas de Fourier (FTIR) da fibra natural, fibra obtida pós-acetosolve, fibra branqueada e nanocelulose.

A Fig. 3 apresenta eletromicrografias da superfície das fibras bruta, pós- acetosolv e branqueada.



**Fig. 3.** MEV das fibras de dendê: (a) fibra sem tratamento, (b) fibra submetida a tratamento com solução a base de ácido acético e (c) fibra branqueada.

A evolução gradual dos efeitos dos tratamentos nas superfícies das fibras de dendê foi visualizada por MEV. Percebe-se o empacotamento e sujidades das fibras sem tratamento. Após tratamento com a solução acetosolv, as fibras ficaram

mais susceptíveis para o branqueamento subsequente a base de peróxido de hidrogênio em meio alcalino, aumentando a exposição para receber a posterior hidrólise ácida para obtenção da nanocelulose.

A análise de potencial zeta pode ser utilizada para avaliar as forças eletrostáticas repulsivas, avaliando-se a estabilidade da suspensão. O valor de potencial zeta obtido para a suspensão de nanocelulose de dendê, de  $-35,7 \pm 3,1$  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 [16]. Através da Fig.4 pode-se perceber que 25% das partículas são menores que 100 nm. Provavelmente, esse tamanho é um sinal do diâmetro das nanopartículas, embora, seja necessária a realização de microscopia eletrônica de transmissão (MET) para confirmar essa hipótese.

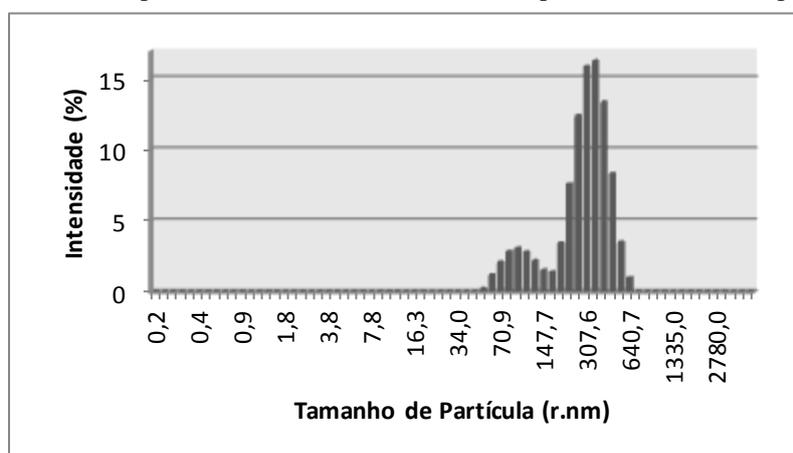


Fig. 4. Gráfico de tamanho de partícula da nanocelulose extraída das fibras de dendê.

## Conclusão

Através das fibras obtidas por acetosolv foi possível obter 32% de lignina insolúvel, com moléculas predominantemente do tipo guaiacil e siringil e também extrair nanocelulose com potencial zeta de  $-35,7$  mV e 25% das partículas menores que 100nm.

## Agradecimentos

Embrapa,UFC, Capes, Rede Agronano.

## Referências

1. L.C.P. Melo; M.M.Santos; A.C.F. Galvão; F.C.R. Assunção. Ed: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. Brasília 2010, 1, 21-22.
2. D. Dai; M.Fan. *The Royal Society of Chemistry Advances*, 2012, 8,2.
3. M.F. Rosa; E.S. Medeiros; J.A. Malmonge; K.S. Gregorski; D.F. Mattoso; L.H.C. Glenn; W.J. Orts, S.H. Imam. *Carbohydrate Polymers*. 2010, 81, 83–92.
4. J.P.S Morais; M.F Rosa, M.s.M.S Filho; L.D.Nascimento; D.M. Nascimento; A.R. Cassales. *Carbohydrate Polymers*. 2013, 91, 229.
5. F.Fahma; S. Iwamoto; N. Hori; T.Iwata; A.Takemura. *Cellulose*. 2010, 17, 977.
6. N. Johar; I. Ahmad., A. Dufresne. *Industrial Crops and Products*. 2012, 37, 93–99.
7. TAPPI. T 413 om-93. Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 900°C. 1993, 4 p.
8. E.D. Cranston; D.G.Gray. *Biomacromolecules*. 2006, 7, 2522.
9. J. L. Guimarães, J. L. Frollini; C.G.Silva; F.Wypych; K.G Satyanarayana. *Industrial Crops and Products*. 2009, 30, 407.
10. I. Cybulska ; G. Brudecki ; K. Rosentrater ; J. L. Julson; H. Lei. *Bioresource Technology*. 2012,118, 30.
11. G. Zhou; G. Taylor; A. Polle. *Plant Methods*, 2011, 7.
12. N. Shukry; S. M. Fadel; F. A. Agblevor; S. F. El-Kalyoubi. *Journal of Applied Polymer Science*. 2008,109, 434.
13. D.S. Himmelsbach; S. Khalili; D.E Akin. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 2002, 82, 686.
14. M. Sain; S. Panthapulakkal. *Industrial Crops and Products*.2006, 23,1.
15. M. Jonnobi; J. Harun; A. Shakeri; M. Misra; K. Oksman. *BioResources*. 2009, 4, 626.
16. H. Mirhosseini; C.P. Tan; N.S.A. Hamid; S.Yusof . *Colloids & Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*.2008, 315,47.