

ANÁLISE COMPARATIVA ENTRE DOIS PROCESSOS DE OBTENÇÃO DE NANOCELULOSE A PARTIR DAS FIBRAS DE DENDÊ

José Aurélio Pinheiro^{1*}, Nágila Freitas Souza², Morsyleide de Freitas Rosa³, Ana Iraidy Santa Brígida⁴, João Paulo Saraiva de Moraes⁵, Ana Ribeiro Cassales³, Mén de sá Moreira Souza Filho³, Francisca Gleyciara Cavalcante Pinheiro²

^{1*}Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará – IFCE (joseaureliopinheiro@gmail.com)

²Universidade Federal do Ceará – UFC

³Embrapa Agroindústria Tropical

⁴Embrapa Agroindústria de Alimentos

⁵Embrapa Algodão

Resumo– O crescente interesse por fontes renováveis de materiais tem instigado pesquisas que visam o aproveitamento integral de resíduos agroindustriais. Este trabalho tem como objetivo comparar dois processos de obtenção de nanocelulose a partir das fibras de dendê. Os dois métodos propostos, desde o pré-tratamento das fibras, passando pelo branqueamento com peróxido de hidrogênio em meio alcalino, até a hidrólise ácida para obtenção da nanocelulose, foram avaliados para identificar a metodologia que promovesse nessas nanopartículas uma maior remoção de lignina e melhor aspecto visual dessas suspensões. Chegou-se ao melhor método analisando as fibras branqueadas por número Kappa e Microscopia Eletrônica de Varredura, enquanto as nanoceluloses foram analisadas por tamanho de partícula e potencial zeta. Comparando-se as duas metodologias, observamos maior eficiência na metodologia 2, promovendo uma nanocelulose de tamanho de partículas menores e coloração mais clara do que a metodologia 1.

Palavras-chave: Nanoceluloses, fibras de dendê, biodiesel, resíduos, branqueamento.

Introdução

O dendezeiro (*Elaeis guineensis*) é a planta que apresenta a maior produtividade de óleo por área cultivada, chegando a produzir 8 toneladas de óleo por hectare por ano em condições ecológicas favoráveis. O óleo de palma ou de dendê ocupa hoje o 2º lugar em produção mundial de óleos e ácidos graxos, com boa qualidade e ampla utilização nas indústrias oleoquímicas, farmacêuticas, de sabões e cosméticos, devido ao seu baixo custo de produção [2].

Os seguintes produtos e subprodutos podem ter vários destinos como reposição de nutrientes nas próprias plantações, como fontes de energia na própria usina extratora de óleo ou para a manufatura de uma série de produtos industriais [5]. Nesse cenário, cresce a preocupação com a quantidade de resíduos gerados durante o processo de extração do óleo. Muitas pesquisas visam aproveitar esse material lignocelulósico e aplicá-lo na produção de novos materiais com o intuito de agregar valor a esses resíduos. Por exemplo, é reportada na literatura a utilização de fibras de cachos vazios de dendê para o reforço de compósitos a base de polipropileno [9].

As nanoceluloses, também reportadas na literatura como *whiskers*, são estruturas cristalinas de fibras celulósicas isoladas por meio de hidrólise ácida [10], que permitem a formação de cristais individuais de alta pureza, gerando mudanças expressivas em algumas propriedades importantes dos materiais [8]. Sua obtenção a partir de resíduos agroindustriais tanto agrega valor às cadeias produtivas desses coprodutos quanto auxilia no barateamento dos cristais.

O branqueamento é uma etapa comum de pré-tratamento e que antecede a obtenção de nanocristais de celulose. A remoção de alguns grupos cromóforos e lignina residual nessa etapa é importante, sendo realizada através de reagentes à base de cloro, como cloro, dióxido de cloro e hipoclorito de sódio [6,7]. Quanto melhor o branqueamento, menor a ocorrência desses interferentes, que alteram as propriedades da suspensão de nanocristais.

Assim, o presente trabalho tem como objetivo comparar a eficiência de dois processos de obtenção de nanocelulose a partir de fibras da prensagem do mesocarpo do dendê.

Parte Experimental

1.0- Obtenção das Fibras

As fibras do mesocarpo do dendê foram fornecidas pela Embrapa Amazônia Oriental (Belém-PA). As fibras foram moídas em moinho de facas e foi selecionada a fração maior que 35 mesh para realizar os estudos abaixo.

1.1- Pré-tratamento das Fibras

Metodologia 1: As fibras foram submetidas a uma lavagem com água a 50°C, por 2 horas, na razão de 1:5 (m/v) e secas até peso constante em estufa elétrica. Após secagem, foram realizadas duas merceirizações consecutivas com solução

12° Congresso Brasileiro de Polímeros (12°CBPol)

alcalina de NaOH 2% (m/v) por 120 minutos a 80°C na razão de 1:5 (m/v). Para o branqueamento, foram utilizados 5g de fibra com 100 mL de H₂O₂ 20% (v/v) e 30 mL de NaOH 4% (m/v) por 90 minutos a 55 °C.

Metodologia 2: As fibras selecionadas foram submetidas a um tratamento com NaOH 10% na proporção de 1:10 (m/v) durante 1 hora em autoclave a 1 atm e 120 °C. Em seguida, as fibras foram lavadas com água e secas até peso constante em estufa elétrica. Após secagem, o material foi submetido a dois branqueamentos consecutivos com as seguintes proporções: 5g de fibra com 100 mL de H₂O₂ 24% (v/v) e 30 mL de NaOH 4% (m/v), por 90 minutos a 55 °C.

1.2- Composição química das fibras brutas

As fibras foram caracterizadas segundo as normas para determinação de lignina, holocelulose, hemicelulose e alfacelulose [11,12, 14]. A análise de número Kappa foi aplicada nas polpas celulósicas bruta e branqueada, seguindo metodologia descrita na [13].

1.3- Análises morfológica das fibras tratadas

As fibras foram metalizadas com ouro por 15 minutos, usando argônio como gás de arraste por 15 minutos. Posteriormente, foram secas a vácuo por 24 horas e a seguir analisadas por MEV, modelo DSM 940 A (Carl Zeiss).

1.4. Obtenção de nanocelulose

A extração de nanocelulose de dendê foi realizada por meio de hidrólise ácida [1] com pequenas modificações. As duas metodologias utilizadas foram:

Metodologia 1: Utilizou-se ácido sulfúrico 60% (m/m), a 45°C por 150 minutos, sob agitação mecânica vigorosa.

Metodologia 2: Utilizou-se ácido sulfúrico 52% (m/m), a 45°C por 90 minutos, também sob agitação mecânica vigorosa.

As suspensões foram submetidas a centrifugações e lavagens sucessivas, e dialisadas em membrana de celulose até atingirem pH próximo à água de diálise.

1.6. Caracterizações das fibras e da nanocelulose

A suspensão de nanocelulose foi filtrada em uma membrana HA em ésteres de celulose constituída de 75% de nitrato e 80% de acetato de celulose com tamanho de 47 mm e diâmetro dos poros de 45 µm. Em seguida foi ultrassonicada durante 30 min em um banho ultra-sônico com 40 kHz de ultrassom de frequência, 135 W RMS de potência. As medições foram feitas usando um Malvern Zetasizer 3000 NanoZS (Malvern Instruments, UK). Este equipamento utiliza o laser doppler micro-eletroforese para aplicar o campo elétrico na dispersão das partículas, que se movem em seguida, com uma velocidade relacionada ao seu potencial zeta. O tamanho de partícula foi medido utilizando o algoritmo Smoluchowski.

Resultados e Discussão

Caracterização Química das Fibras

O teor de lignina na fibra natural (tabela 1) é de cerca de 50%, relativamente alto quando comparado a outras fibras, como coco (32,8%), pseudocaule da bananeira (18,6%) e folha de abacaxi (10,5%) [4]. Assim, pode-se constatar a necessidade de tratamentos com agentes oxidantes para se obter uma fibra com menos lignina e mais celulose.

Percebe-se que a mercerização realizada nas duas metodologias foi bastante efetivo, pois houve uma boa remoção de lignina em ambos os casos, quando se compara com a porcentagem inicial de lignina. Porém, a metodologia 2 promoveu uma maior remoção de lignina (76,63%) em relação a metodologia 1 (44,06%). Isso mostra que os tratamentos realizados na metodologia 2 foram mais eficientes que o da metodologia 1. Tais resultados são complementados através das imagens visualizadas pelo MEV.

Tabela 1 – Caracterização lignocelulósica das fibras bruta e branqueada da prensagem do mesocarpo do dendê

Componentes	Fibra Natural	Fibra Merceirizada - Metodologia 1	Fibra Merceirizada - Metodologia 2
Cinza	4,4%	-	-
Lignina Insolúvel	49%	27,41%	11,45%
Holocelulose	38,3%	-	-
Alfa-Celulose	20,5%	-	-
Hemicelulose	17,8%	-	-

Os valores do número Kappa (tabela 2) foram superiores a 190 na polpa bruta, refletindo um alto teor de lignina na polpa não branqueada. Os valores de número Kappa das fibras branqueadas das metodologias 1 e 2 foram, respectivamente, 6,2 e 5,8. A eficiência dos tratamentos é mostrada pela grande redução dos valores de número Kappa das fibras brutas para os das fibras branqueadas, indicando uma alta remoção no teor de lignina. Esses valores são compatíveis com o indicado na literatura para outras polpas branqueadas. A metodologia 2 possibilitou a obtenção de uma fibra branqueada com menor teor de lignina, possivelmente pela maior eficácia do pré-tratamento aplicado nas fibras naturais.

Tabela 2 – Valores de número Kappa

Amostra	Número Kappa
Fibra Natural	260,43 ± 98,67
Fibra Branqueada – Metodologia 1	6,24 ± 0,63
Fibra Branqueada – Metodologia 2	5,79 ± 0,60

Análise morfológica das fibras

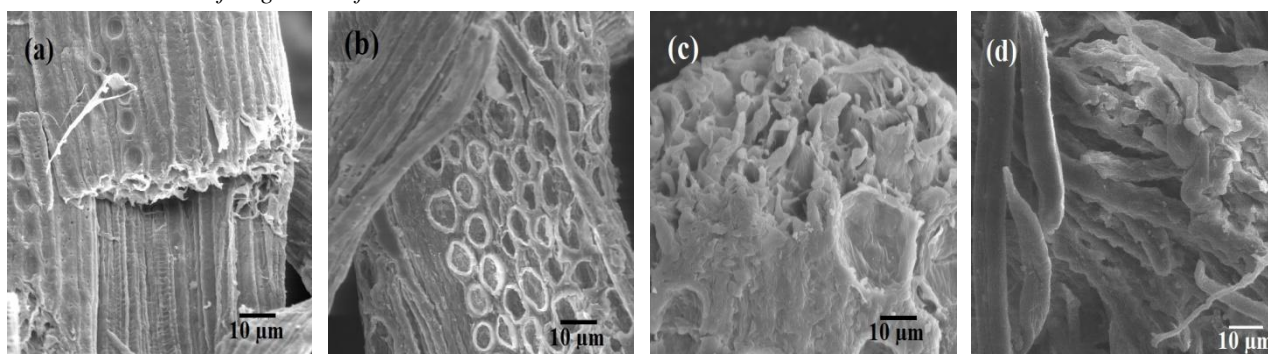


Fig. 1 – MEV das fibras de dendê: (a) Fibra Mercerizada – Metodologia 1, (b) Fibra Mercerizada – Metodologia 2, (c) Fibra Branqueada – Metodologia 1 e (d) Fibra Branqueada – Metodologia 2.

As Fig. 1(a) e 1(b) representam as fibras pós-tratamento alcalino, respectivamente relativas às metodologias 1 e 2. Percebe-se que a superfície das fibras estão mais expostas e ásperas, indicando a remoção parcial de componentes não celulósicos tais como hemiceluloses, lignina, pectina, cera, e outras impurezas na matéria-prima. A Fig. 1b, demonstra tais evidências mais marcantemente, devido à maior abertura dos poros.

As Fig. 1(c) e 1(d) representam as fibras branqueadas, respectivamente às metodologias 1 e 2. Em ambas, as microfibrilas estão mais expostas, possivelmente devido aos pré-tratamentos, promovendo uma maior exposição na superfície das fibras para receber o posterior ataque ácido.

2.2. Análise das nanoceluloses

A Figura 2 representa as nanoceluloses obtidas pelas metodologias 1 e 2. Percebe-se que a nanocelulose obtida pela metodologia 2 possui uma coloração bem mais clara que a obtida pela metodologia 1. Isso pode ser explicado pela existência de um maior teor de lignina remanescente nas fibras da metodologia 1.

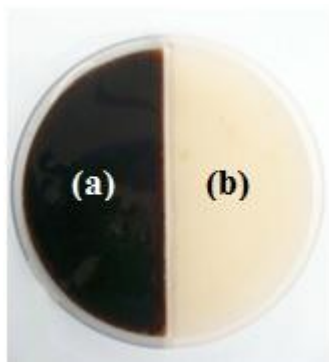


Fig. 2 - (a) Nanocelulose obtida através da metodologia 1 e (b) nanocelulose obtida através da metodologia 2.

O valor de potencial zeta obtido para a suspensão de nanocelulose de dendê, metodologia 2 foi de $-22,9 \pm 3,1$ mV e $26,1 \pm 2,4$ mV, para a metodologia 1. Esses valores indicam a presença de grupamentos aniônicos como sulfatos oriundos da hidrólise com ácido sulfúrico. Quando o valor em módulo é maior que 25 mV, a suspensão é considerada estável [3]. Através da Fig.3 pode-se perceber que apenas 10,3% das partículas obtidas pela metodologia 2 de hidrólise ácida são menores que 122 nm, enquanto 99,9% das nanopartículas pela metodologia 1 são menores que 127 nm. Assim, a metodologia 1 obteve uma suspensão com maior quantidade de partículas na escala nanométrica.

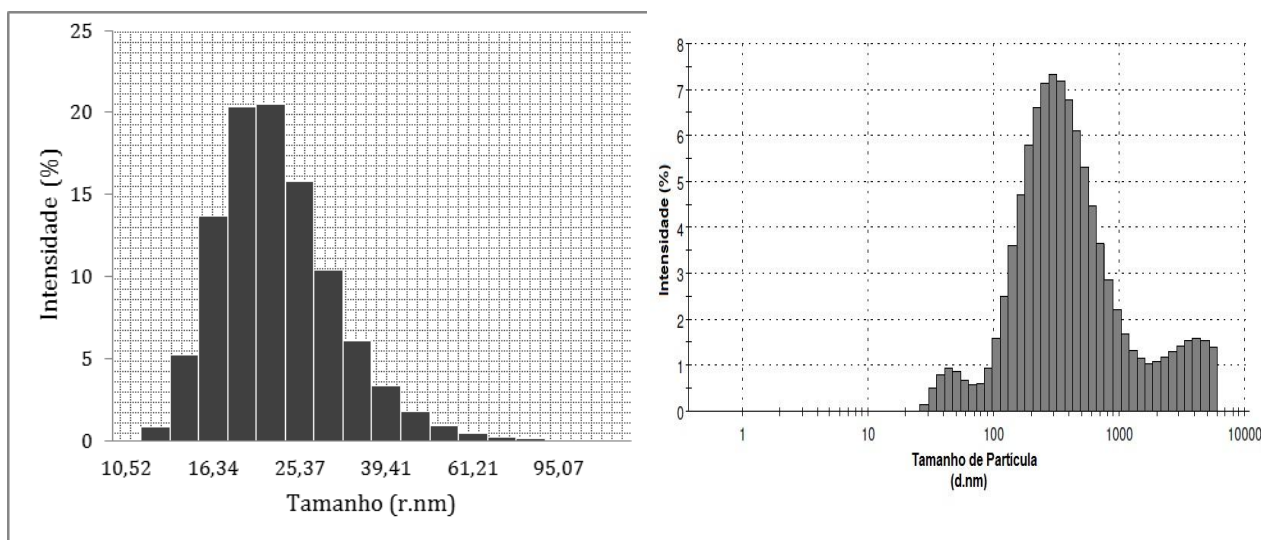


Fig. 3 - Tamanho de partícula da nanocelulose obtida pela metodologia 1 (esquerda) e pela metodologia 2 (direita).

Conclusão

Os tratamentos químicos realizados em ambas as metodologias foram satisfatórios na remoção dos domínios amorfos. Houve um maior teor de lignina na fibra tratada segundo a metodologia 1 de branqueamento, que pode ter contribuído para obtenção de uma suspensão de nanocelulose com coloração mais escura. Em relação a obtenção de nanocelulose, a metodologia 1 apresentou um resultado mais satisfatório que a metodologia 2, pois há uma maior quantidade de partículas na escala nanométrica.

Agradecimentos

Agradecemos a Embrapa Agroindústria Tropical, a Rede Agronano, CAPES e ao CNPQ.

Referências

1. E. D. Cranston & D. G. Gray *Biomacromolecules* 2006, 7, 2522.
2. EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Disponível em: <<http://www.embrapa.br>>. Acesso em: 07 ago 2012.
3. H. Mirhosseini; C.P. Tan; N.S.A. Hamid; S.Yusof . *Colloids & Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*.2008, 315,47.
4. H.P.S. Abdul Khalil; M. Siti Alwani; A.K. Moh Omar *Bioresources* 2006, 1, 220.
5. J. F. Júnior, Dendê: Manejo e Uso dos Subprodutos e dos Resíduos, Embrapa Amazônia Oriental, Belém-PA, 2006.
6. J. Giri & R. Adhikari. *Bibechana* 2013, 9, 81
7. L. B. Brasileiro; J. L. Colodette; D. Piló-Velozo *Química Nova* 2001, 6, 819.
8. M.A.S.A. Samir; F. Alloin; A. Dufresne *Biomacromolecules* 2005, 6, 612.
9. M. Khalid; C. T. Ratnam; T. G. Chuah ; Salmiaton Ali; Thomas. S.Y. Choong *Materials & Design* 2008, 29, 173.
10. M. M. Souza Lima; R. Borsali Rodlike *Macromolecular Rapid Communications* 2004, 25, 771.
11. TAPPI. T 413 om-93. Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 900°C. 1993, 4 p.
12. TAPPI. T 421 om-02. Moisture in pulp, paper and paperboard. 2002a, 3 p.
13. Technical Association for the worldwide pulp, paper and converting industry. TAPPI Standard Test Methods. Atlanta. 1994.
14. T. Yokoyama; J. F. Kadla; H. M. Chang. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 2002 ,50, 1040.