

EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCELULOSE DE FIBRAS DO PSEUDOCAULE DA BANANEIRA

Edna M. S. Cordeiro (1), André L. S. Pereira (2), Diego M. do Nascimento (3), João P. S. Morais (4), Men de Sá M. Souza Filho (5), Morsyleide de F. Rosa (6)

(1) Instituto Federal do Ceará, Avenida Treze de Maio 2081 – Fortaleza/CE, 60040-531, Departamento de Química e Meio Ambiente, Bloco da química, e-mail: ednamsc86@yahoo.com.br

(2) Universidade Federal do Ceará, Av. Humberto Monte, S/N, Centro de Ciências, Bloco 902, Campus do PICI, Fortaleza - CE, 60020-180 -, e-mail: andre110487@gmail.com

(3) Universidade Federal do Ceará, Av. Humberto Monte, S/N, Centro de Ciências, Bloco 902, Campus do PICI, Fortaleza - CE, 60020-180 -, e-mail: die_quimico@yahoo.com.br

(4) Embrapa Algodão, Rua Oswaldo Cruz, 1143 – Centenário Caixa Postal 174 - Campina Grande - PB, e-mail: saraiva@cnpa.embrapa.br

(5) Embrapa Agroindústria tropical, Rua Dra. Sara Mesquita, 2270, 60511-110, Fortaleza/CE, e-mail: msamoreira@cnpat.embrapa.br

(6) Embrapa Agroindústria tropical, Rua Dra. Sara Mesquita, 2270, 60511-110, Fortaleza/CE, e-mail: morsy@cnpat.embrapa.br

RESUMO

A bananicultura gera muitos resíduos devido ao próprio ciclo de vida da planta que após a colheita inicia um processo de degradação. Para promover uma utilização e evitar o despejo indiscriminado causando a contaminação do meio ambiente, propõe-se a extração de nanocelulose das fibras do pseudocaule da bananeira. Este trabalho trata-se de uma pesquisa experimental que visa à extração de nanocelulose das fibras do pseudocaule da bananeira por hidrólise ácida e posterior caracterização para confirmação da extração. A fibra foi moída e classificada antes dos tratamentos químicos: mercerização com hidróxido de sódio, branqueamento com peróxido de hidrogênio e hidróxido de sódio e hidrólise ácida com ácido sulfúrico. Foram realizadas caracterizações químicas e microscopia eletrônica de varredura nas fibras bruta e tratada; microscopia eletrônica de transmissão na nanocelulose e análise termogravimétrica nas fibras bruta, tratada e na nanocelulose. Os tratamentos foram efetivos na redução de hemicelulose e componentes não estruturais, além de aumentar a resistência da fibra à degradação térmica. A nanocelulose obtida formou um reticulado tridimensional, comumente descrito como hidrogel, e também mostrou resistência diante da degradação térmica.

Palavras-chave: bananeira, nanocelulose, hidrólise, resistência, hidrogel.

1. INTRODUÇÃO

A busca por novos materiais leva em conta fatores como necessidade, sustentabilidade e impactos sobre a economia, sobre a vida das pessoas e sobre o meio ambiente. Para atender a essa demanda, pesquisa e desenvolvimento são realizados para substituição ou incorporação de novos materiais, como a utilização de fibras naturais na fabricação de compósitos. As fibras vegetais são renováveis, degradáveis e não apresentam riscos à saúde. Entretanto, são relativamente mais difíceis de misturar com alguns materiais poliméricos convencionais, devido à sua interação molecular com essa matriz. A nanotecnologia, manipulação de materiais com pelo menos uma dimensão de 100 nm ou menor, e a nanociência, ciência que estuda propriedades da matéria nestas mesmas condições, podem ser aplicadas para solucionar esses problemas (KAMEL 2007). Muitas variedades de plantas existentes no Brasil já foram utilizadas em pesquisas de novos materiais, tais como o coco (ROSA et. al, 2010), o sisal (MORAN et. al, 2008), e a bananeira (BARRETO, 2009). Quanto à matéria-prima, o Brasil apresenta várias fontes, principalmente após a colheita em grandes lavouras. No caso da bananicultura, há uma grande geração de resíduos devido ao próprio ciclo de vida da planta, quando ocorre a degradação do caule e das folhas após a retirada dos frutos. Esses resíduos, quando não são aproveitados na compostagem ou artesanato, os resíduos são depositados de maneira inadequada, podendo atrair vetores de doenças ou poluir o ambiente. Neste trabalho foram obtidas nanoestruturas de celulose a partir do pseudocaule da bananeira e observadas as mudanças das propriedades da fibra devido aos tratamentos químicos para remoção de lignina, hemicelulose e outros componentes da celulose. Estas modificações químicas impostas a celulose foram caracterizadas utilizando diferentes técnicas como microscopia eletrônica de varredura e transmissão e análises termogravimétricas.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Fibras vegetais e nanotecnologia

O interesse pela nanotecnologia na busca por novos materiais têm crescido nas últimas décadas. Segundo Kamel (2007), as propriedades dos materiais são diferentes na escala nanométrica (de 1 a 100 nm), o que impulsiona as pesquisas na compreensão dessas propriedades. As fibras lignocelulósicas também têm sido alvo dessas pesquisas, onde são utilizadas como reforço em compósitos. A motivação vem: da natureza renovável; grande variedade de espécies de plantas; economia baseada em agricultura não comestível; materiais mais leves, baratos e gerados com baixo consumo de energia; e reciclagem por combustão mais fácil em comparação a reforços inorgânicos.

As fibras lignocelulósicas são formadas por componentes estruturais (celulose, hemicelulose e lignina) e não-estruturais (minerais, extrativos e água). A celulose é o polímero natural mais abundante do planeta, tendo uma taxa de regeneração de mais de 1000 t/ano no mundo via fotossíntese. É um polissacarídeo regular construído de unidades repetidas de D-glucopirranose por ligações 1,4- β glucosídicas (IOELOVICH, 2008). formando longas cadeias, chamadas fibras elementais, com ligações intermoleculares por pontes de hidrogênio e forças de van der Waals, envoltas em uma matriz de hemicelulose e lignina que impedem os ataques químicos. A hemicelulose é um polímero carboidrato complexo de peso molecular inferior a da celulose, de fórmula química não definida, altamente ramificada e aleatória, formada por diferentes tipos de sacarídeos e é facilmente hidrolisável. A lignina, depois da celulose, é o segundo polímero mais abundante na natureza e está presente na parede celular, conferindo suporte estrutural, impermeabilidade e resistência contra ataques microbianos e estresse oxidativo. Estruturalmente, a lignina é um heteropolímero amorfo, não solúvel em água e opticamente inativo, que consiste de unidades de fenilpropanos unidos por diferentes tipos de ligações (PÉREZ et. al, 2005).

Para aplicação em reforço, a celulose é extraída na forma de nanoestruturas, passando por vários tratamentos físicos e/ou químicos. Entre eles o tratamento alcalino, referido em alguns trabalhos como mercerização (ROSA et. al, 2010) constitui-se basicamente de imersão da fibra em álcali, sob aquecimento e forte agitação. Neste processo ocorre remoção de lignina, hemicelulose e outros componentes da fibra.

Outro tratamento, utilizado em indústrias de papel e celulose, é o branqueamento, onde a aplicação de

peróxido de hidrogênio à fibra aumenta seu valor comercial, devido a eliminação de cromóforos. O tratamento ácido ou hidrólise ácida é utilizado para quebrar as microfibras em nanocristais (KAMEL 2007; ROSA et. al, 2010; ORTS et. al, 2005). Os íons hidrônio atacam as regiões amorfas das nanofibras, de menor densidade e maior área de contato devido à desorganização das nanofibras causando uma clivagem hidrolítica das ligações glicosídicas, liberando a região cristalina. O ácido sulfúrico é comumente utilizado, pois gera uma solução coloidal estável, provocada pela repulsão eletrostática entre os nanocristais, causada pela carga superficial negativa obtida da substituição dos grupos hidroxila por grupos sulfatos, após hidrólise.

2.2. Bananicultura

A bananeira tem um ciclo de vida definido que se inicia com a formação do rebento e seu aparecimento ao nível do solo. Com seu crescimento há a formação da planta, que irá produzir um cacho cujos frutos se desenvolvem, amadurecem e caem, verificando-se em seguida o secamento de todas as suas folhas, quando se diz que a planta morreu. Desse modo, a colheita da banana gera muitos resíduos. Segundo Soffner (2001), são gerados 200 t/ha/ano. Os resíduos incluem o pseudocaule, o engaço e as folhas, que geralmente são incorporados ao solo, como cobertura morta para manter a umidade e evitar a erosão, controle de ervas daninhas e fonte de nutrientes para o próprio bananal. Mas, caso não haja um controle ou manejo correto, tais resíduos provocam o desenvolvimento de organismos biodeterioradores e/ou atraem animais peçonhentos. A fabricação de cordas, chapéis, tapetes e papel são um meio simples e barato de se agregar valor ao resíduo. A extração de nanocelulose investigada neste trabalho agregará um valor ainda maior.

3. DESCRIÇÃO DA PROPOSTA

O objetivo principal é a extração de nanocelulose utilizando como matéria-prima fibras do pseudocaule da bananeira, planta pertencente ao bioma regional. Em seguida, através de caracterizações, confirmar se houve geração de nanocelulose e avaliar as propriedades ao longo do processo.

4. METODOLOGIA, RESULTADOS E INTERPRETAÇÃO DOS DADOS

4.1. Material, pré-tratamento e extração de nanoestruturas de celulose

As fibras de bananeira foram extraídas de um pseudocaule moído, fornecido pelo Campo Experimental do Curu (CEC), localizado no município de Paraipaba, pertencente à Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – Embrapa, localizada em Fortaleza – Ceará.

O pseudocaule foi previamente moído e as fibras obtidas possuíam um tamanho irregular que variava de 5 a 40 cm. A amostra foi seca em estufa de recirculação de ar a 55°C por 7 dias e moída em moinho de lâminas. Em um agitador de peneiras, com malhas de 10, 18, 35, 50, 60 mesh e 100 µm, todo o material do fundo foi descartado e o retido na peneira de 35 mesh foi reprocessado. Na mercerização utilizou-se uma proporção de 1:20 (m/v) de solução NaOH 5% (m/v), à temperatura ambiente sob agitação vigorosa durante 2 horas. Após o tratamento, a amostra foi lavada com água comum até o pH se ajustar próximo a 7,0, sendo em seguida lavada duas vezes com água destilada. Uma parte da umidade foi retirada com filtração à vácuo. Depois a amostra foi seca durante 24h em estufa de recirculação de ar a 45°C. No branqueamento, utilizou-se a proporção de 1:20 (m/v) (fibra:solução) de H₂O₂ 24% (v/v) e NaOH 4% (m/m) na proporção de 1:1 (v/v)(peróxido:hidróxido). No processo a amostra foi tratada a 50°C, sob agitação vigorosa durante 2h. Após o tratamento, a amostra foi lavada e seca como anteriormente descrito. A hidrólise ácida na proporção de 1:20 (m/v) de ácido sulfúrico 60 % (m/m) ocorreu sob agitação vigorosa, a 45°C durante 130 min, segundo metodologia adaptada descrita por Orts et al. (2005). Após a hidrólise, a reação foi parada com água deionizada gelada numa proporção de 1:5 (v/v). A amostra foi homogeneizada em ultrasonificador por 2 min, e centrifugada a 12.000 rpm por 10 min. O líquido foi retirado e o produto de fundo foi lavado com

água deionizada e depois ultrasonificado nas mesmas condições. O procedimento pós-hidrólise foi realizado três vezes. Depois a amostra foi dialisada, em uma membrana de troca iônica em água sob fluxo constante, até que o pH se estabilizasse aproximadamente em 7,0.

4.2. Caracterização química

A tabela 1 ilustra as propriedades analisadas, seguidas dos métodos utilizados e dos resultados obtidos. Os teores de alfacelulose e hemicelulose são em base de teor de holocelulose. A fibra bruta contém um alto teor de cinzas e extrativos que são grandemente reduzidos após os tratamentos químicos. O teor de alfacelulose aumenta, tornando a amostra praticamente celulose.

Tabela 1 [±] Caracterização química da fibra de bananeira bruta e branqueada

Componente	Método	Fibra bruta	Fibra branqueada
		Teor percentual (médio ± erro padrão)	
Cinzas	TAPPI T 413 om 93 (1993)	13,54 ± 0,32	2,11 ± 0,17
Extrativos	TAPPI T 204 cm 97 (1997)	23,14 ± 8,3	2,41 ± 0,01
Umidade	TAPPI T 550 om 03(2008)	8,46 ± 1,12	7,26 ± 0,18
Holocelulose (Hemicelulose + α-celulose)	YOKOYAMA et al., 2002	43,25 ± 3,59	79,44 ± 0,44
Hemicelulose	SALIM e WAHAB 2008	35,67 ± 13,66	17,15 ± 6,4
α-celulose	TAPPI T 203 cm-99 (2009)	64,33 ± 13,66	82,85 ± 6,4
Lignina	[±]	11,61*	8,78*

*medido indiretamente, calculado a partir da diferença entre a amostra total e os teores encontrados

4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para caracterizar morfológicamente a fibra bruta e branqueada, observando-se visualmente os efeitos dos tratamentos químicos. A visualização da amostra por microscopia eletrônica só é possível após a metalização da amostra. A deposição de ouro foi realizada pelo método de “Sputtering”, utilizando um equipamento EMITECH K550. Após a metalização, as amostras foram analisadas em um microscópio de varredura da ZEISS–DSM 940 A, operando a 30 kV na modalidade de SEI (elétrons secundários). Na figura 1 (a) e (c) notam-se vários macrocomponentes envolvendo as fibras de celulose, possivelmente sujidades, graxas e óleos. A figura 1 (b) mostra a superfície da fibra tratada. Após a mercerização e o branqueamento, nota-se que alguns feixes de fibras foram expostos. Uma parte do conteúdo visualizado anteriormente foi eliminada, deixando a superfície mais limpa e suscetível ao ataque ácido. A figura 1 (d) mostra a superfície da fibra tratada. A proximidade permite visualizar um dos feixes constituintes da fibra. O ataque químico pelo hidróxido provoca o aparecimento de fissuras pela dissolução da hemicelulose, onde a abertura mais a direita é um exemplo. Também mais a direita, há uma fibra do feixe livre, onde a abertura mais a direita é um exemplo. Também mais a direita, há uma fibra do feixe livre.

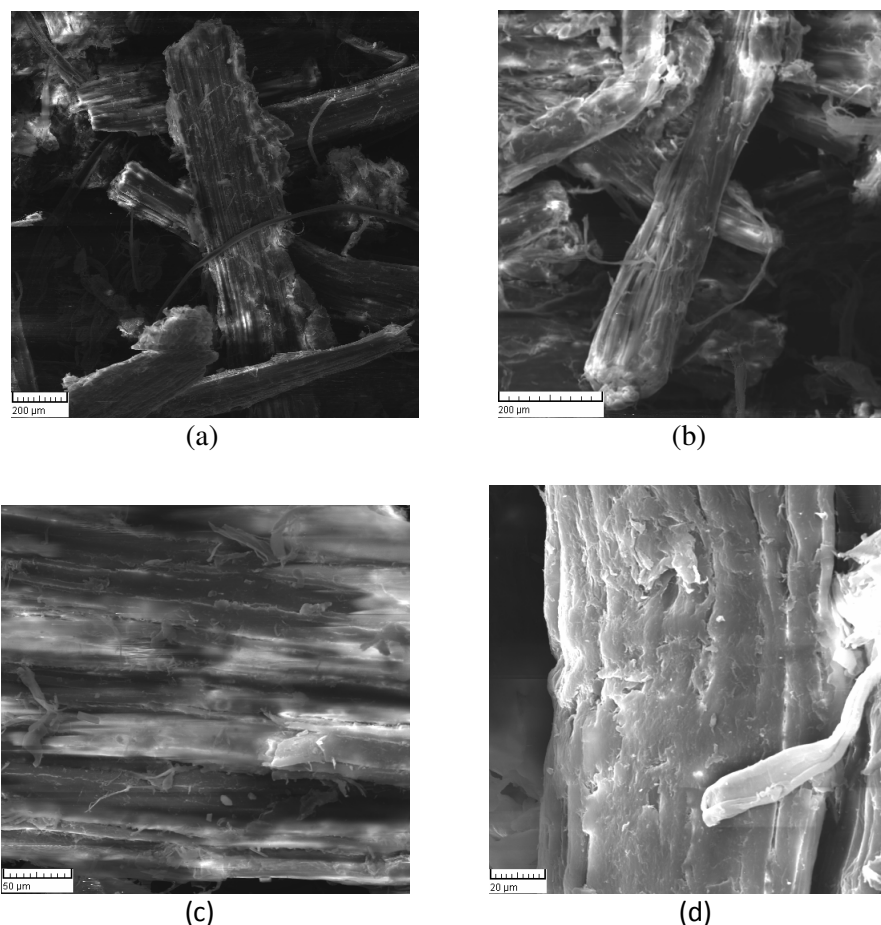


Figura 1 ✎ Microscopia Eletrônica de Varredura. (a) fibra bruta (200 μm); (b) fibra branqueada (200 μm); (c) fibra bruta (50 μm); (d) fibra branqueada (20 μm).

4.4 Análise termogravimétrica

A Análise Termogravimétrica (TGA) fornece informações características sobre o comportamento de materiais diante de um aumento progressivo de temperatura. O equipamento usado foi o TGA/SDTA 851 METTLER TOLEDO. As condições experimentais foram: faixa de temperatura de 25 a 800°C, razão de aquecimento de 10°C/min e atmosfera de ar sintético com vazão de 50 mL/min, cadinho de alumina e massa da amostra de aproximadamente 4 mg.

A figura 2 representa as curvas traçadas com os dados obtidos das análises em atmosfera oxidativa. Nos gráficos de TGA notam-se três eventos. O primeiro é relacionado à perda da umidade da amostra. Devido às características hidrofílicas da celulose, há uma retenção maior de água na fibra tratada e na nanocelulose, já que as fibras estão mais expostas. O segundo evento é relacionado à pirólise da celulose e da hemicelulose. Como a lignina possui uma alta resistência à pirólise, funciona como um retardante à oxidação devido à estabilidade conferida pelos diversos grupos de aromáticos na molécula, fazendo com que a fibra bruta tenha uma menor degradação do que a fibra tratada. O terceiro evento é relativo à pirólise da lignina. Moran et al. (2008) reportou que em atmosfera inerte a hemicelulose e a lignina são os primeiros a se degradar, por volta dos 200°C, sendo que a lignina persiste até a temperatura de 700°C, enquanto que a hemicelulose pirolisa completamente aos 315°C. A celulose vai de 315°C até 400°C. Mesmo em uma atmosfera oxidativa os resultados apresentam semelhança quanto ao comportamento destas três substâncias. Quanto à nanocelulose, no segundo evento, a substituição dos grupos hidroxila pelos grupos sulfatos ácidos na etapa de hidrólise diminuem a energia de ativação para a degradação da celulose, tornando a amostra menos resistente à pirólise, ocorrendo reações de desidratação, liberando água e catalisando a sua decomposição. No terceiro

evento, ocorrem as quebras de ligação das moléculas de celulose mais internas, isto é, que não fizeram contato com o ácido sulfúrico (MORAN et. al, 2008). O pico observado no gráfico de Termogravimetria Diferencial (DTG) deve-se ao fato de ainda haver lignina residual do processo de hidrólise, aumentando aparentemente a estabilidade térmica da nanocelulose (ROSA et. al, 2010). Na tabela 2 seguem os dados de temperatura de início de degradação ou início do evento, TONSET, a temperatura do término do evento, TENDSET, e a temperatura máxima atingida, TMAX, onde se encontram os picos dos gráficos de DTG. Nota-se que a retirada de hemicelulose pelos tratamentos químicos aumentou a estabilidade térmica da fibra no evento 2, tanto para a fibra pré-hidrólise quanto para a pós-hidrólise.

Tabela 2 [≠] Temperaturas características dos eventos observados nos gráfico de TGA e DTG para as fibras bruta, tratada e para a nanocelulose

Amostra	1° Evento		
	T _{ONSET} (°C)	T _{ENDSET} (°C)	T _{MAX} (°C)
Fibra bruta	39,08	83,67	≠
Fibra branqueada	35,34	81,68	≠
Nanocelulose	35,84	87,96	≠
	2° Evento		
	T _{ONSET} (°C)	T _{ENDSET} (°C)	T _{MAX} (°C)
Fibra bruta	247,80	308,94	280,17
Fibra branqueada	304,51	338,71	326,00
Nanocelulose	289,21	335,52	316,17
	3° Evento		
	T _{ONSET} (°C)	T _{ENDSET} (°C)	T _{MAX} (°C)
Fibra bruta	408,56	459,59	428,00
Fibra branqueada	420,34	448,15	436,50
Nanocelulose	461,55	491,31	472,50

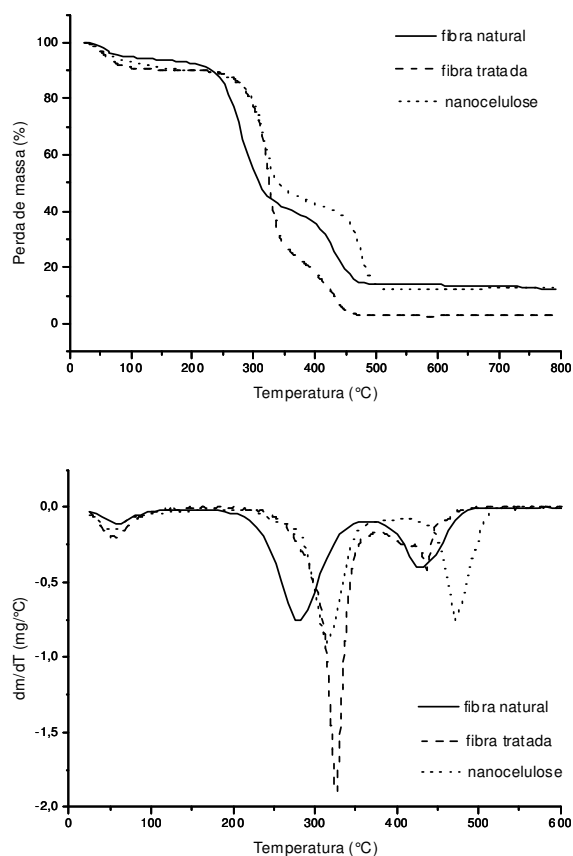


Figura 3 [≠] Gráficos obtidos da degradação oxidativa da fibra bruta, tratada e da nanocelulose. (acima) TGA, (abaixo) DTG.

5. DISCUSSÃO E CONSIDERAÇÕES FINAIS

As fibras extraídas do pseudocaule da bananeira exibem um alto conteúdo de extrativos e cinzas, que são em grande parte removidos pela mercerização e pelo branqueamento, purificando a fibra, e agregando valor. Os teores de lignina e hemicelulose também diminuíram, em especial o de hemicelulose, aumentando a quantidade de celulose da amostra tratada. Após os tratamentos, a fibra também aumentou seu desempenho diante da degradação oxidativa, podendo assim já ser incorporada em um compósito até temperaturas por volta de 260oC, sem sofrer degradação. A nanocelulose gerada apresentou resistência acima da fibra natural, embora parte desta tenha sido atribuída à lignina residual. Nas micrografias as fibras sofreram fissuras pela corrosão dos tratamentos químicos, tornando o ataque ácido, clivagem hidrolítica e a liberação dos cristais de celulose mais eficiente. A extração de nanocelulose do pseudocaule da bananeira mostrou ser uma alternativa

para o aproveitamento de resíduos agroindustriais, obtendo-se um produto de alto valor agregado e reduzindo-se a geração de resíduos.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARRETO, A.C.H. **Modificações químicas em fibras lignocelulósicas para aplicação na elaboração de biocompósitos de matriz fenólica derivada do LCC e na bio sorção de metais**. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) – Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2009.

IOELOVICH, M. Cellulose as a nanostructured polymer: a short review. **BioResources**, v. 3(4), p. 1403-1418, 2008.

KAMEL, S. Nanotechnology and its applications in lignocellulosic composites: A Mini Review. **eXPRESS Polymer Letters**, v.1, n.9, p. 546–575, 2007.

MORÁN, J.I.; ALVAREZ, V.A.; CYRAS, V.P.; VÁZQUEZ, A. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. **Cellulose**, v. 15, p. 149–159, 2008.

ORTS, W.J.; SHEY, J.; IMAM, S.H.; GLENN, G.M.; GUTTMAN, M.E.; REVOL, J.F. Application of Cellulose Microfibrils in Polymer Nanocomposites. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 13, n. 4, Oct. 2005.

PÉREZ, J.; MUÑOZ-DORADO, J.; RUBIA, T.; MARTÍNEZ, J. Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicellulose and lignin: an overview. **Int Microbiol**, v. 5, p. 53–63, 2005.

ROSA, M. F.; MEDEIROS, E.S.; MALMONGE, J.A.; GREGORSKI, K.S.; WOOD, D.F.; MATTOSO, L.H.C.; GLENN, G.; ORTS, W.J.; IMAM, S.H. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. **Carbohydrate Polymers**, 2010.

SALIM, R.; WAHAB, R. Effect of oil heat treatment on chemical constituents of semantan bamboo (*Gigantochloa scortechinii* Gamble). **Journal of Sustainable Development**, v.1, n.2, p.91-98, 2008.

SANNINO, A.; DEMITRI, C.; MADAGHIELE, M. Biodegradable Cellulose-based Hydrogels: Design and Applications. **Materials**, v. 2, p. 353-373, 2009.

SOFFNER, M.L.A.P. **Produção de polpa celulósica a partir do engaço de bananeira**. Dissertação (Mestrado em Economia Doméstica) – Escola Superior de Agricultura Luís de Queiroz, 2001.

TAPPI. T 550 om-03. Determination of equilibrium moisture in pulp, paper and paperboard for chemical analysis. 2008, 8p.

TAPPI. T 211 om-02. Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525°C. 2002b, 5p.

TAPPI. T 204 cm-97. Solvent extractives of wood and pulp. 1997, 4p.

TAPPI. T 203 cm-99. Alpha-, beta- and gamma-cellulose in pulp. 2009, 7p.

USP – esalq. <[http://www.esalq.usp.br/departamentos/lpv/download/CLASSIFICAcAO%20BO TANICA-BANANA.pdf](http://www.esalq.usp.br/departamentos/lpv/download/CLASSIFICAcAO%20BO%20TANICA-BANANA.pdf)>. Acesso em 09 mai. 2010.

YOKOYAMA, T.; KADLA, J. F.; CHANG, H-M. Microanalytical Method for the Characterization of Fiber Components and Morphology of Woody Plants. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, n. 5, p. 1040-1044, 2002.