

AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DO TEMPO NO RENDIMENTO DOS NANOCRISTAIS DE CELULOSE OBTIDOS DOS RESÍDUOS DE PODAS DE ÁRVORES

Mariana. B. Silva¹, Renata. M.R.G. Almeida², Larissa N. Lôbo³, Rosana R. L.A⁴

^{1 2 3} *Centro de Tecnologia da Universidade Federal de Aalagoas, Av. Lourival Melo Mota, s/n, Campus A.C.Simões, Tabuleiro do Martins, Maceió-AL, 57072-970, Brazil.*

⁴ *Instituto Federal de Pernambuco, Estrada do Alto do Moura, km 3.8, campus Caruaru, Distrito Industrial III, Caruaru – PE, CEP:55040-120, Brasil*

Palavras-Chave: biomassa, hidrólise ácida, nanocelulose

Introdução

A celulose é uma macromolécula composta por polissacarídeos formados por monômeros de glicose, caracterizando-se como um polímero natural com grande potencial para diversas aplicações, como em embalagens e papel, devido às suas propriedades únicas. Além de ser um recurso renovável e sustentável, a celulose pode ser extraída de fontes agrícolas, bem como de resíduos urbanos e domésticos, tornando-se uma alternativa viável para utilização em processos industriais sustentáveis (Penloglou, Basna e Kiparissides, 2023).

A demanda industrial tem aumentado nos últimos anos devido ao crescimento no consumo de diversos materiais, especialmente da celulose reduzida a escala nanométrica que quando combinada a outros materiais pode melhorar suas propriedades mecânicas e térmicas. Na biotecnologia, a nanocelulose (NC) tem se destacado como um material alternativo, com o objetivo de criar produtos que apresentem propriedades mecânicas aprimoradas, maior resistência, estabilidade, propriedades elétricas, incluindo alta constante dielétrica e biodegradabilidade. A extração de nanocelulose demonstrou que seu custo de produção pode ser competitivo, especialmente em aplicações onde suas propriedades únicas oferecem vantagens significativas e valor econômico. O mercado global de nanocelulose foi avaliado em US\$ 319,5 milhões em 2021 e deve alcançar US\$ 1,063 bilhão até 2028, com uma taxa de crescimento anual composta (CAGR) de 22,2% durante o período estimado (Joe, 2013, apud Penloglou, Basna e Kiparissides, 2023).

A nanocelulose é obtida pela desintegração da celulose em escala nanométrica e se divide em dois tipos principais: celulose nanofibrilada (CNF) e celulose nanocristalina (CNC). A CNF é gerada por métodos mecânicos, como homogeneização e moagem, resultando em nanofibras longas e flexíveis. A CNC, por sua vez, é produzida por processos químicos, como a hidrólise ácida, que cria nanocristais rígidos e altamente cristalinos. Cada tipo de nanocelulose apresenta propriedades distintas, como alta resistência e rigidez, sendo amplamente utilizada em diversas aplicações industriais e científicas.

Os nanocristais de celulose (NCC) podem ser obtidos por diversos métodos, como hidrólise enzimática, hidrólise assistida por ultrassom, dissolução em N,N-dimetilacetamida (DMAc)/LiCl e uso de líquidos iônicos (Sá, 2020). Um dos métodos mais utilizados é a hidrólise ácida, na qual o ácido ataca as regiões amorfas da estrutura polimérica da celulose. Nesse processo, os íons hidrônio penetram na matriz celular e rompem as ligações glicosídicas nas áreas amorfas, removendo essas regiões e liberando os cristais em escala nanométrica (Pandey et al., 2012). Segundo a literatura, a concentração do ácido, seja ele concentrado ou diluído, e os fatores reacionais são determinantes para otimizar a produção, influenciando diretamente a eficiência e o rendimento dos nanocristais de celulose.

A espécie *Clitoria fairchildiana* desempenha um papel crucial na biodiversidade do semiárido alagoano, sendo especialmente relevante para a arborização urbana e a reprodução de espécies nativas, fatores essenciais para sua preservação (Da Silva et al., 2024). Nesse contexto, as fibras provenientes da poda de sombreiros, que geralmente são descartadas em grandes volumes nas limpezas urbanas, apresentam um potencial significativo para serem reaproveitadas. Esses resíduos podem ser utilizados na extração de biomoléculas e na elaboração de compósitos poliméricos, agregando valor e contribuindo para a sustentabilidade.

O objetivo deste trabalho é avaliar a influência do tempo de reação na produção de cristais de nanocelulose a partir de resíduos de podas de árvores da espécie *Clitoria fairchildiana*.

Material e Métodos

A poda de *Clitoria fairchildiana* coletada no semiárido de Batalha foi cortada e armazenada em sacos plásticos em ambiente seco e ventilado até o pré-tratamento químico. Após trituração e secagem, a biomassa foi caracterizada de acordo com metodologias da literatura: Chen et al. (2016) para extrativos, Hojo et al. (2008) e Araújo et al. (2006) para cinzas, Gouveia et al. (2009) para lignina, e o método Tappi T 203 (2009) para determinar holocelulose, alfacelulose e hemicelulose.

Pré-tratamento químico da biomassa

O tratamento químico envolveu mercerização de 50 g de biomassa em 1 L de NaOH a 2% (m/v) a 80°C por 2 horas. O método de branqueamento utilizado foi uma combinação de NaOH 5% (m/v) e H₂O₂ 30% (v/v) nas condições de 80 °C por 1h. As amostras foram então caracterizadas e comparadas.

A biomassa in natura e pré-tratada foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para avaliar as modificações na superfície das fibras antes e após o

tratamento, permitindo a análise detalhada das alterações morfológicas decorrentes do processo de pré-tratamento.

Nanocristais de celulose foram extraídos da biomassa de poda por hidrólise ácida utilizando ácido sulfúrico a 55%. Uma mistura de 1 g de biomassa branqueada com NaOH e H₂O₂ e 50 mL de ácido foi agitada a 150 rpm e 45°C por 60 minutos, 90 e 120. Após a reação, a solução foi centrifugada três vezes com água destilada e, posteriormente, dialisada até alcançar um pH de 6-7.

Determinação do rendimento de NCC

A determinação do rendimento de nanocristais de celulose (NCC) foi realizada por meio de análise gravimétrica. Alíquotas de 3 mL da suspensão da amostra foram adicionadas a cadinhos de porcelana previamente tarados, os quais foram secos em estufa a 105 °C por 2 horas. Em seguida, os cadinhos contendo a amostra foram novamente colocados na estufa, dessa vez por 24 horas a 105 °C, em triplicata. Após esse período, os cadinhos com as amostras foram transferidos para um dessecador para resfriamento. O rendimento foi então calculado utilizando a equação a seguir:

$$\%R = \frac{mf - mi}{va} * Vt * 100$$

Onde, *mf* massa final do cadinho com a amostra, *mi* massa inicial do cadinho, *v_a* volume da alíquota, *V_t* volume total recuperado de suspensão NCC.

Resultados e Discussão

As fibras da poda da espécie *Clitoria fairchildiana* foram caracterizadas antes e após o pré-tratamento químico, até a obtenção da nanocelulose cristalina (NCC). O pré-tratamento químico removeu impurezas, extrativos, hemicelulose e lignina, que possuem maior estabilidade térmica. A biomassa foi submetida à mercerização, obtendo-se um rendimento de 64%, calculado com base na massa seca inicial. Esse valor é superior ao de 48% relatado para o cajueiro (Sá, 2020) e similar ao de 41% para a fibra de dendê (Souza et al., 2018).

Na Figura 1, é possível observar que a poda *in natura* apresenta uma coloração marrom, enquanto, após o tratamento químico de branqueamento, a biomassa adquiriu uma coloração branca.

Figura 1-a) Imagem da poda *in natura*; b) Biomassa tratada por branqueamento

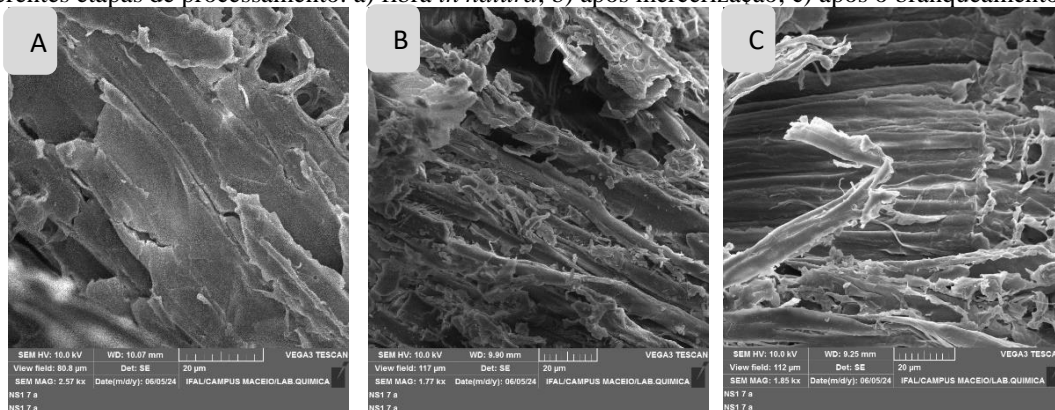


Fonte: Autores, 2024

O processo de mercerização e branqueamento removeu adequadamente componentes como a lignina, hemicelulose, entre outros. De acordo com Sá (2020), esses resultados destacam a importância do branqueamento na purificação da celulose antes da hidrólise, para a obtenção eficiente dos nanocristais de celulose (NCC). Avaliando-se essas nanoestruturas isoladamente evidencia que o branqueamento é crucial para garantir a pureza e a qualidade da celulose antes da hidrólise.

Na Figura 2, é possível observar as alterações na morfologia das fibras antes e após o tratamento químico, bem como as mudanças resultantes da exposição das fibras.

Figura 2-microscopia eletrônica de varredura (MEV) a 20 µm mostrando as fibras de *Clitoria fairchildiana* em diferentes etapas de processamento: a) fibra *in natura*; b) após mercerização; c) após o branqueamento



Fonte: Autores, 2024

Na Figura 2, são mostradas as alterações morfológicas das fibras: a Figura 2A exibe uma superfície regular, rígida e com pouca rugosidade, indicando a remoção de lignina e hemicelulose. A Figura 2B revela microfibrilas mais finas e interligadas, sugerindo que o tratamento químico eliminou a maior parte da matriz celulósica, facilitando a separação das fibras. Já a Figura 2C mostra a exposição das fibras, aumentando a eficácia da hidrólise e facilitando a separação dos nanocristais de celulose (Nakanishi, 2017; Sá, 2020).

Segundo a literatura, a hidrólise ácida promove a remoção das regiões amorfas das cadeias dos polímeros, que estão em estado desorganizado ou menos ordenadas. Esse processo ocorre por meio da ruptura das ligações químicas na estrutura da biomassa lignocelulósica,

resultando na quebra hidrolítica das cadeias em açúcares simples, como a glicose (Sá, 2020). As regiões cristalinas da biomassa são preservadas, resistindo à ação do ácido, indicando uma maior organização da ordem cristalina. A hidrólise ácida aproveita as diferenças entre hemiceluloses e celulose para obter melhores resultados (Costa, *et al.*, 2021), ocasionando alterações nas propriedades químicas e físicas e aumentando a resistência do material de nanocelulose cristalina (NCC).

A hidrólise ácida é um método eficaz para a obtenção de nanocristais de celulose, removendo as regiões amorfas e preservando as regiões cristalinas mais organizadas. Esse processo envolve a exposição do material celulósico a ácidos fortes em condições controladas, como concentração, temperatura e tempo de reação (Rebouillat e Pla, 2013; Perumal et al., 2022). Pré-tratamentos como mercerização e branqueamento são essenciais para facilitar o acesso à região amorfa e aumentar a pureza da celulose. Usualmente, utiliza-se ácido com concentrações superiores a 50% para quebrar as cadeias de celulose, liberando as regiões cristalinas. No presente estudo, a maior quantidade de nanopartículas foi obtida com 55% de ácido sulfúrico, em uma proporção de 50:1 de ácido para biomassa e tempos de reação de 60, 90 e 120 minutos.

Os rendimentos da hidrólise ácida, realizados a 45°C, estão apresentados na Tabela 1. O rendimento máximo foi de 61,84% aos 90 minutos, atribuível à otimização da formação de cristais. Aos 120 minutos, o rendimento caiu para 43,80%, possivelmente devido a perdas de cristais durante a lavagem e centrifugação. Além disso, a hidrólise em condições mais severas, como aumento de tempo, temperatura e concentração, podem degradar os nanocristais, resultando em uma redução nos rendimentos. Esse processo pode gerar nanocristais com menor diâmetro e maior carga superficial, impactando negativamente a eficiência final (Merlini, 2016).

Tabela 1-Rendimentos de nanocelulose obtidos por hidrólise ácida em diferentes períodos de tempo.

Biomassa	Temperatura °C	Tempo (min)	Rendimento (%)
<i>clitoria fairchildiana</i>	45	60	54,32 ± 4,30
		90	61,84 ± 4,30
		120	43,80 ± 4,30

Fonte: Autoras, 2024

Por outro lado, concentrações superiores a 64% de ácido sulfúrico resultaram na carbonização da biomassa, evidenciando a degradação térmica. Isso sublinha a importância de otimizar as condições de reação, especialmente a concentração do ácido, para evitar a carbonização e garantir a eficiência do processo (Vasconcelos et al., 2013).

Os dados apresentados foram analisados utilizando o programa Statistica, com intervalo de confiança de 95% ($p > 0,05$), garantindo a confiabilidade dos resultados. Para confirmar as hipóteses e avaliar a cristalinidade e estrutura molecular dos nanocristais obtidos, serão necessárias análises adicionais por difração de raios-X (DR-X), que fornecerão informações cruciais sobre as propriedades mecânicas e térmicas dos materiais.

Conclusões

A hidrólise ácida a 45°C nas fibras da poda mostrou-se eficaz, promovendo a dispersão homogênea das nanopartículas na água. A biomassa necessitou de um pré-tratamento químico para otimizar o processo, e o uso de ácido sulfúrico foi crucial para gerar nanopartículas com cargas semelhantes, prevenindo a aglomeração e garantindo uma suspensão estável.

A análise revelou que o tempo de reação ideal foi de 90 minutos, resultando em um rendimento de 61,84%, enquanto o tempo de 120 minutos gerou um rendimento menor, de 43,80%. Esses resultados refletem a influência do grau de cristalinidade, tamanho dos cristais e estrutura molecular na qualidade dos nanocristais e podem explicar o menor rendimento com tempos de reação mais prolongados.

Embora tenha havido variações, o objetivo do trabalho foi alcançado. O estudo avançará com planejamento de futuras investigações para obter resultados e aplicações significativas na área de biotecnologia.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES -Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, a FAEPAL- Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Alagoa, a BERSO- Biorrefinaria Experimental de Resíduos Sólidos Orgânicos da UFPE e ao IFAL pelo apoio na realização deste trabalho.

Referências

- ARAÚJO, AAS et al. Determinação dos teores de umidade e cinzas de amostras comerciais de guaraná utilizando métodos convencionais e análise térmica. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 42, n. 2, p. 269-277, 2006.
- COSTA, Beb et al. Comparação entre a Hidrólise Química e Enzimática da Biomassa Lignocelulósica para a Produção de Bioetanol: uma Revisão. **Revista Virtual de Química**, v. 1, pág. 1-18, 2021..
- CHEN, YW et al. **Production of new cellulose nanomaterial from red algae marine biomass Gelidium legans. Carbohydrate Polymers**, v. 151, p. 1210- 1219, 2016.
- Da Silva, LR. et al. Uma Identificação de fungos endofíticos associados a plantas do Semiárido Alagoano. **Diversitas Journal**, v. 9, n. 2, 2024.
- GOUVEIA, E.R. et al. Validação de metodologia para caracterização química do bagaço de cana-de-açúcar. **Química Nova**, v. 32, pág. 1500-1503, 2009.
- HOJO, O, et al. Comparação metodológica entre mufla convencional e automática para análise de umidade e cinzas em bagaço de cana. In: **Congresso da Qualidade em Metrologia**, 2008, São Paulo. Anais, São Paulo: **REMESP**, p. 1-6, 2008.



JOE, C. Top Companies in Nanocellulose Market by Size, Share, Historical and Future Data & CAGR. **Vantage Market Research**. Available online: <https://v-mr.biz/nanocellulose-market>. accessed in Jan 2024.

MERLINI, Aline et al. **Avaliação das condições de hidrólise ácida na obtenção de nanocristais de celulose de pinus taeda**. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2016.

NAKANISHI, Simone Coelho. **Estudo da ampliação de escala do processo de pré-tratamento alcalino do bagaço de cana-de-açúcar para obtenção de etanol de segunda geração**. 2017. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

PANDEY J. K. et al, Preparation and structural evaluation of nano reinforced composites from cellulose whiskers of grass and biodegradable polymer matrix. **Journal of Composite Materials**, vol. 46(6), p. 653-663, 2012

PEREIRA, André Luís Sousa. **Extração de nanocelulose de fibras vegetais**. Monografia. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.

PENLOGLOU, Giannis et al. Techno-economic considerations on nanocellulose's future progress: A short review. **Processes**, v. 11, n. 8, p. 2312, 2023. Disponível em:

REBOUILLAT S.; PLA F., State of the Art Manufacturing and Engineering of Nanocellulose: A Review of Available Data and Industrial Applications. **Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology**, vol. 4, p. 165-188, 2013.

SÁ, N. M. dos S. M. **Utilização da fibra poda do cajueiro como fonte de lignina e nanocristais de celulose para incorporação em filmes de celulose bacteriana**. 2020. 114 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2020.

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

VASCONCELOS, N. F., et al. "Otimização do processo de obtenção de nanocelulose do pseudocaule da bananeira por hidrólise ácida." In: workshop da rede de nanotecnologia aplicada ao agronegócio, 7.; escola de nanotecnologia, 3., 2013, São Carlos, SP. Anais... São Carlos, SP: Embrapa Instrumentação, 2013. p. 334-336., 2013. Disponível em: <https://www.alice.cnptia.embrapa.br/alice/bitstream/doc/964782/1/2013055.pdf> Acesso em: ago.2024.