

## PRODUÇÃO DE DERIVADOS DE CELULOSE DE PALHA DE MILHO

Mariana Denise Ferreira Ramos (PIBIC/CNPq/FA/Uem), Mônica Regina da Silva Scapim (Orientador), e-mail: maaridenise@gmail.com.

Universidade Estadual de Maringá / Centro de Ciências Agrárias/Maringá, PR.

### Ciências Agrárias/Engenharia de Alimentos

**Palavras-chave:** Resíduos agroindustriais, embalagens, nanocelulose.

### Resumo

Atualmente muitos resíduos agroindustriais não são aproveitados, mesmo contendo considerável quantidade de substâncias que podem ser benéficas para desenvolvimento de materiais biodegradáveis. Como por exemplo de embalagens biodegradáveis mais resistentes devido o emprego de fibras em sua composição. Tais fibras podem ser extraídas de fontes vegetais que são renováveis. Dessa forma, a extração de derivados de celulose destas fibras pode agregar valor a estes resíduos e diminuir o impacto ambiental devido a seu descarte. Conhecer a composição das fontes de nanocelulose é interessante, para avaliar se compensa extrair tal substância, visto que as fibras são materiais rígidos e que necessita de reagente químico forte para o romper ou força mecânica. Dessa forma, este trabalho teve por objetivo caracterizar um resíduo agroindustrial e extrair cristais de nanocelulose, bem como calcular o rendimento de extração.

### Introdução

A palha do milho é considerada um resíduo agrícola que geralmente é incinerado ou utilizado na criação de animais. Representa cerca de 10% do peso da espiga do milho seca, permitindo uma estimativa global de 99,94 milhões de toneladas na safra de 2014/2015 considerando que no mesmo período o volume de milho produzido fora de 999,94 milhões de toneladas (DEAGRO/FIESP, 2015).

A palha é uma fibra natural lignocelulósica, sendo assim uma fonte de celulose que pode ser reutilizada no desenvolvimento de materiais resistentes. A nanocelulose é um nanomaterial obtida da celulose de fontes renováveis, como a palha de milho. Pode ser aplicada em diferentes áreas, como por exemplo, na de alimentos, no desenvolvimento de embalagens ativas e inteligentes (AZEREDO, et al, 2012), e filmes biodegradáveis (ARRIETA, et al., 2014).

A nomenclatura da nanocelulose pode variar conforme sua forma de obtenção. Caso seja obtida por meio de ácidos inorgânicos como persulfato de amônio é denominada como nanocristais de celulose (CNC) ou whiskers de celulose. Os CNC são domínios cristalinos isolados da celulose sob a forma de fragmentos agulhados. Outro termo bastante utilizado é nanofibra de celulose (NFC) ou nanofibrilas de celulose. Apesar da etapa de obtenção destes ser mecânica, são submetidos a um tratamento químico antes da ação mecânica (ISOGAI, et al., 2011).

## Materiais e métodos

### *Obtenção do material*

Inicialmente foi obtido palha de milho verde em uma feira do produtor na cidade de Maringá, no interior do Paraná. A fim de preparar tal material para uso em experimento, este fora seco em estufa a 105°C até massa constante. Posteriormente, as palhas foram fragmentadas em moinho de facas. Foi-se analisado do percentual de algumas substâncias presentes na palha do milho em questão, como: umidade, cinzas, lipídeos, proteínas e fibras.

### *Umidade*

A análise de umidade fora realizada em estufa de secagem a 105°C até massa constante, sendo a pesagem realizada a cada 4 horas (Lutz, 2008).

### *Cinzas*

As amostras utilizadas na análise de cinzas foram as submetidas a análise de umidade. Sendo colocadas em cápsulas de porcelana e em mufla a 550°C até se obter cinzas brancas ou levemente acinzentadas (Lutz, 2008).

### *Fibras*

O teor de fibras fora determinado através de digestões sucessivas em meio ácido e básico em sob aquecimento e refluxo (Lutz, 2008).

### *Proteínas*

Para determinar o teor de proteínas presente na amostra, foi realizado o método de Kjeldahl. O qual envolve as etapas de digestão, destilação e filtração (Lutz, 2008).

### *Lipídeos*

A determinação de lipídios totais fora realizada com base no método de Bligh-Dyer modificado, utilizando uma mistura de solventes de polaridades diferentes e sem aquecimento (Lutz, 2008).

### *Branqueamento*

A fim de se extrair a nanocelulose, foi realizado o branqueamento da amostra utilizando Peróxido de Hidrogênio 5% (m/m) e Hidróxido de sódio 4% (m/v) na proporção 1:1 (v/v) a 50°C sob agitação constante durante 90 minutos. Em seguida, a polpa obtida fora filtrada sob vácuo e lavada com água destilada até que atingisse pH neutro. Em seguida, a polpa foi adicionada em solução de Hidróxido de potássio 6% (m/v) e aquecida a 90°C durante 2 horas, ao final da reação a polpa fora filtrada e seca a 50°C em estufa com circulação de ar até peso constante. A proporção fibra/solução fora de 1:20 (m/v) (NASCIMENTO, 2014).

O rendimento do branqueamento em relação a massa inicial de amostra fora calculado através da Equação 1.

$$\%B_r = \frac{m_{br}}{m_s} \times 100 \quad (1)$$

Onde:

$\%B_r$  = Rendimento percentual do branqueamento;

$m_{br}$  = Massa da polpa obtida no final das etapas envolvidas no branqueamento;

$m_s$  = Massa inicial da amostra;

### *Extração de nanocristais de celulose (CNC)*

A extração de nanocelulose fora realizada de forma química utilizando Persulfato de amônio 1mol.L<sup>-1</sup> e de forma mecânica através de equipamento ultrassônico.

- Persulfato: A amostra foi adicionada a esta solução na proporção 1:100 (m/v) sob vigorosa agitação e aquecimento a 60°C durante 16 horas (LEUNG, et al., 2011). A suspensão foi centrifugada a 8.000 rpm (Hettich – UNIVERSAL 320 R) com água deionizada durante 10 minutos até pH próximo ao da água utilizada, e seca em estufa de circulação de ar a 50°C até peso constante.
- Ultrassom: A amostra branqueada foi submersa em água deionizada durante 24h em relação 1:200 (m/v). Posteriormente foi colocada em processador ultrassônico em frequência de 20kHz e potência de 750W. A suspensão obtida foi centrifugada a 9000 rpm durante 20 minutos e seca em estufa de circulação de ar a 50°C até peso constante. (NASCIMENTO, 2014).

O rendimento de extração de cristais de celulose através dos métodos químico e mecânico em relação a polpa branqueada, fora obtido através da Equação 2, a seguir.

$$\%R_{NC} = \frac{m_{ps}}{m_{br}} \times 100 \quad (2)$$

Onde:

$\%R_{CNC}$  = Rendimento percentual de nanocristais de celulose;

$m_{ps}$  = Massa obtida ao final de extração;

$m_{br}$  = Massa obtida ao final do branqueamento da amostra;

## Resultados e Discussão

Os resultados obtidos através da análise de composição centesimal, bem como médias e desvios se encontram na Tabela 1, a seguir.

Tabela 1. Resultados obtidos em análise de composição centesimal de palha de Milho.

Amostra	Umidade (%)	Cinzas (%)	Fibras (%)	Lipídios (%)	Proteínas (%)
1	72,0505	1,4469	0,6811	1,2081	6,3348
2	71,0573	1,5403	0,4861	0,8421	6,6851
3	75,6655	1,5395	0,322	1,4878	7,8436
Média ± σ	72,9244 ± 2,42	1,5089 ± 0,0537	0,4964 ± 0,1797	1,1793 ± 0,3238	6,9545 ± 0,7896

Com intuito de se obter uma polpa de palha moída e branqueada, duas amostras de palha de Milho foram submetidas ao branqueamento, o qual teve como rendimentos os apresentados na Tabela 2. Vale ressaltar que os mesmos foram calculados através da Equação 1 já mencionada. Posteriormente, as amostras foram submetidas a extração de nanocristais de nanocelulose em tratamento térmico utilizando persulfato de amônio, foi possível comparar seu rendimento com relação as massas obtidas ao realizar o branqueamento, assim como descrito na Equação 2. Os rendimentos obtidos se encontram também na Tabela 2, a seguir.

Tabela 2. Rendimentos obtidos em branqueamento e extração de CNC de palha de Milho.

Amostra	CNC <sub>Persulfato</sub> (%)	CNC <sub>Ultrassom</sub> (%)
1	2,1727	10,9356

2	5,9355	20,8553
Média $\pm \sigma$	4,0541 $\pm$ 2,6607	15,8955 $\pm$ 7,0143

Analisando os dados obtidos através das análises de composição centesimal da palha de Milho foi possível notar que tal material é constituído maioritariamente por água, isso pode ser justificado devido a capacidade da estrutura da celulose interagir com moléculas de água através de ligações de hidrogênio.

Com relação aos rendimentos de extração dos CNC, é possível notar que a extração em ultrassom apresentou maior rendimento, podendo ser justificado pela centrifugação rápida após o processo de extração, visto que o pH da amostra não fora alterado pela adição de composto químico, não necessitando de repetidas lavagens, como fora necessário na extração utilizando persulfato

## Conclusões

É possível concluir que a extração mecânica de CNC é um método interessante para o material utilizado, visto que não é necessário a neutralização da amostra após o processo, dessa forma o rendimento fora maior que de um método químico.

## Agradecimentos

Agradeço a CNPq pela concessão da bolsa, a minha querida orientadora Mônica, a mestranda Kamila e o professor André por toda ajuda e ao departamento de Engenharia de Alimentos pelo espaço nos laboratórios.

## Referências

- ARRIETA, M. P. et al. Multifunctional PLA–PHB/cellulose nanocrystal films: Processing, structural and thermal properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 107, p. 16–24, 17 jul. 2014.
- AZEREDO, H. M. C. et al. Edible films from alginate-acerola puree reinforced with cellulose whiskers. **LWT - Food Science and Technology**, v. 46, n. 1, p. 294–297, abr.2012.
- FIESP. **Informativo DEAGRO**. Safra mundial de milho 2015/16. 2015.
- ISOGAI, A. Wood nanocelluloses: fundamentals and applications as new bio-based nanomaterials. **Journal of Wood Science**, v. 59, n. 6, p. 449–459, 18 set. 2013.
- LEUNG, A. C. W. et al. Characteristics and properties of carboxylated cellulose nanocrystals prepared from a novel one-step procedure. **Small (Weinheim an der Bergstrasse)**, Germany, v. 7, n. 3, p. 302–5, 7 fev. 2011.
- LUTZ, I. A., Instituto Adolfo Lutz (São Paulo). **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. São Paulo, 2008.
- NASCIMENTO, D. M. **Comparação ambiental e tecnológica de nanoestruturas de celulose obtidas da fibra de coco**. 2014. 95f. Tese (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.