



República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102017019539-2 A2



(22) Data do Depósito: 13/09/2017

(43) Data da Publicação Nacional: 16/04/2019

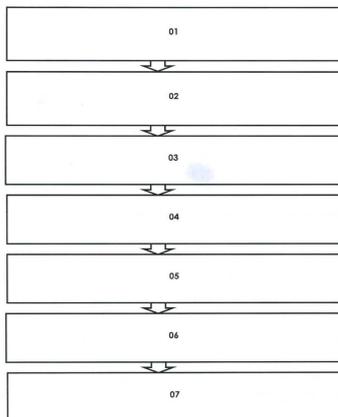
(54) **Título:** OBTENÇÃO DE NANOFIBRILAS DE CELULOSE A PARTIR DE RESÍDUOS DE CORTE DA PUPUNHEIRA (BACTRIS GASIPAES)

(51) **Int. Cl.:** D21B 1/14; D21B 1/02; D21H 11/12; D01B 1/10; B82Y 40/00; (...).

(71) **Depositante(es):** UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ.

(72) **Inventor(es):** GRACIELA INÊS BOLZÓN DE MUNIZ; TALITA SZLAPAK FRANCO.

(57) **Resumo:** OBTENÇÃO DE NANOFIBRILAS DE CELULOSE A PARTIR DE RESÍDUOS DE CORTE DA PUPUNHEIRA (Bactrisgasipaes ) A utilização de resíduos agroindustriais lignocelulósicos, descartados durante a extração comercial do palmito pupunha, para a produção de nanofibrilas de celulose por processo mecânico de desfibrilação, se apresenta como uma alternativa viável ao destino dado a este resíduo e de adição de valor tecnológico, por meio da formação de um composto relacionado à nanotecnologia. Esta pesquisa pertence ao campo técnico de nanotecnologia, produção de nanocelulose. A partir das fibras da bainha externa da pupunheira, devidamente desintegradas e branqueadas, foram obtidas suspensões de nanofibrilas, com possível aplicação em várias áreas da ciência e tecnologia, desde o reforço físico para embalagens e compósitos até mesmo na formulação de medicamentos e alimentos. Pelo elevado potencial das nanopartículas obtidas, este processo permite a agregação de valor comercial a um resíduo que se encontra em grandes quantidades, gerando problemas aos produtores e beneficiadores do palmito, podendo se tornar um produto com maior valor comercial do que o próprio palmito processado.



## **OBTENÇÃO DE NANOFIBRILAS DE CELULOSE A PARTIR DE RESÍDUOS DE CORTE DA PUPUNHEIRA (*Bactris gasipaes*)**

### Campo da Invenção

[001]. Esta invenção está relacionada ao processo de produção de nanofibrilas de celulose por desintegração mecânica de fibras de pupunheira (*Bactris gasipaes*) provenientes de resíduos da extração do palmito pupunha, como uma alternativa viável ao destino dado a este resíduo e de adição de valor tecnológico por meio da formação de um composto relacionado à nanotecnologia, bem como compreende o produto final obtido a partir do processo, sendo este denominado de nanofibrilas de celulose de resíduos de pupunha. Esta pesquisa pertence ao campo técnico de nanotecnologia, produção de nanocelulose, abrangendo inovações tecnológicas, aproveitamento de resíduos agroindustriais.

### Fundamentos da Invenção e Estado da Técnica

[002]. A celulose é um polissacarídeo linear semicristalino composto por unidades de  $\beta$ -D-anidroglicopiranosose ligadas por meio de ligações glicosídicas  $\beta$ -1-4 e por cadeias poliméricas associadas por meio de pontes de hidrogênio formando feixes de fibrilas, compostos por estruturas organizadas altamente cristalinas e por estruturas amorfas desordenadas. É o principal constituinte da madeira e da maioria das fibras naturais como o algodão, linho, cânhamo, juta, rami e sisal. Esse polímero natural representa cerca de um terço do tecido vegetal e é regenerado a partir da fotossíntese. Sendo também produzido por diversas espécies de algas e por algumas espécies de bactérias, amebas e fungos.

[003]. Embora a celulose pura e seus derivados sejam amplamente conhecidos e utilizados há mais de 150 anos, na última

década um renovado interesse surgiu, baseado no melhor entendimento da sua estrutura, visualizando que as macrofibras são compostas por entidades de menor tamanho e com maior força mecânica, que podem ser removidas sob condições apropriadas. Durante a biossíntese das cadeias de celulose, ligações do tipo força de van der Waals e pontes de hidrogênio entre os grupos hidroxila e oxigênio de moléculas adjacentes promovem o empilhamento paralelo de múltiplas cadeias de celulose formando fibrilas elementares que se agregarão em microfibrilas maiores. Dependendo da sua origem, o diâmetro dessas nanofibrilas pode variar, porém, geralmente se baseia entre 2-20 nm e alguns microns em comprimento. As nanofibrilas são compostas de zonas amorfas e cristalinas, podendo ser consideradas de fato, como um cordão de cristais de celulose ligados ao longo do eixo de microfibrilas por domínios amorfos e desordenados.

[004]. A extração dos elementos de celulose em nano-escala a partir de fibras lignocelulósicas é um assunto muito estudado e pesquisado devido às características específicas destes nanocompostos, principalmente devido ao fato de serem extraídos de fontes renováveis, abundantes e de baixo custo, além da grande razão entre a superfície e o volume, elevada força e rigidez, baixos coeficientes de expansão térmica, peso e densidade e também devido à sua biodegradabilidade. Dentre as inúmeras possibilidades de aplicação, se destacam o reforço de compósitos para formulação de embalagens, estruturas de suporte para a engenharia de tecidos, bases para aplicações cosméticas, meios filtrantes, agentes espessantes e modificadores de textura, compostos adsorventes, reforço de papel, entre outros.

[005]. Apesar de uma grande variedade de métodos para a extração de nanocompostos de madeira e fibras naturais já ter sido

descrita e patenteada, eles são basicamente efetuados por duas rotas: por hidrólise ácida ou por tratamento mecânico.

[006]. A hidrólise por ácidos fortes promove a clivagem transversal das porções não cristalinas das microfibrilas de celulose, levando à formação dos então conhecidos nanocristais de celulose ou "whiskers", que são partículas em formato de haste, com diâmetros que variam entre 2-20 nm e comprimento entre 100-600 nm. Os nanocristais são caracterizados por sua elevada cristalinidade e pelo comportamento coloidal das suas suspensões aquosas. Podem ser facilmente aplicados no reforço de matrizes poliméricas, na síntese de polímeros com comportamento líquido-cristalino para componentes eletrônicos, na imobilização enzimática no preparo de biocatalizadores, na área médica auxiliando no processamento de imagens para a localização de tumores ou células bacterianas ou na liberação de medicamentos, entre outros.

[007]. Por sua vez, a aplicação de fortes forças de cisalhamento impostas pelo tratamento mecânico de fibras de celulose permite a extração de microfibrilas e agregados com elevada razão de aspecto capazes de formar agregados com cadeias extremamente emaranhadas. Esse tipo de nanocelulose é conhecida como celulose nanofibrilada, ou nanofibrila de celulose, e vem sendo aplicada como reforço para compósitos de polímeros, como reforço na produção de papel, na indústria cosmética e de alimentos como agente espessante, agente carreador e estabilizante.

[008]. A produção de nanofibrilas celulósicas e sua aplicação em nanocompósitos vem ganhando crescente atenção devido às profundas melhorias geradas nas características destes, como aumento das propriedades mecânicas e a diminuição das propriedades de barreira de gases. A ação da nanocelulose como nano-reforço é principalmente causada por sua elevada força e rigidez combinadas

ao seu baixo peso molecular, bem como sua biodegradabilidade, biocompatibilidade e renovabilidade. Comparada à celulose microcristalina, as nanofibrilas de celulose são mais efetivas no reforço de biopolímeros devido às interações entre os nano-elementos que formam uma rede percolada conectada por pontes de hidrogênio quando elas estão bem dispersas na matriz polimérica.

[009]. Nanomateriais de celulose têm sido extraídos de várias fontes vegetais e se mostrado como efetivo reforço na melhoria das propriedades mecânicas de filmes biopoliméricos formados por amidos, alginatos e quitosana. Tendo em vista a preocupação ambiental e as demandas legislativas quanto ao destino do material ao final do seu ciclo de vida útil, o uso de fibras naturais para extração de nanomateriais como as micro e nanofibrilas, torna-se viável já que são matérias primas renováveis e biodegradáveis, e possuem propriedades que satisfazem com êxito as características desejáveis como um material de reforço.

[010]. A pupunheira (*Bactris gasipaes* Kunth) pertence à família das palmáceas, nativa dos trópicos úmidos americanos, cultivada por índios da América Central e da Amazônia desde aproximadamente 1545. Esta espécie é adaptada às condições amazônicas, porém pode ser cultivada em várias regiões brasileiras, como nos estados da Bahia, Espírito Santo, Rio de Janeiro, São Paulo, Paraná e Santa Catarina. No estado do Paraná, a região litorânea apresenta-se como uma área potencial para o plantio da pupunheira devido às condições climáticas favoráveis (altas temperaturas e alto índice pluviométrico). De 2004 a 2007 houve um aumento de 90 % da área cultivada nesta região.

[011]. A pupunheira é uma monocotiledônea, pertence à família das Aricaceae, podendo atingir até 20 metros de altura. O estipe é praticamente cilíndrico, com o diâmetro variando de 10 a 20 cm, dividido por anéis com espinhos (os entrenós) e anéis sem espinhos (os

nós), que são cicatrizes deixadas pela queda das folhas. Em razão do clima e do estágio fisiológico da planta, podem ocorrer entre 15 e 25 folhas, as quais apresentam de 120 a 240 folíolos compridos ao longo da raque e que se agrupam no topo da árvore.

[012]. O interesse no palmito pupunha iniciou a partir da década de 70, quando a exploração predatória da palmeira juçara na região sudeste do Brasil tinha alcançado o seu máximo e as reservas de palmito nativo já estavam bastante dilapidadas. A pupunheira se destaca pelo seu potencial para a exploração racional de palmito.

[013]. A exploração agroindustrial e industrialização do palmito pupunha trazem grandes benefícios socioeconômicos, no entanto, apenas uma pequena parte da biomassa, aproximadamente 1 m de uma palmeira de 15 m de altura, é comercializada como palmito, sendo o restante descartado, tendo como consequência a geração de grandes quantidades de resíduos.

[014]. A matéria orgânica não comercializada, como as folhas, o caule e as bainhas externas, é descartada nas florestas e as bainhas medianas são descartadas na indústria. Um hectare de cultivo de pupunha produz cerca de 19,5 toneladas/ano de matéria seca, e a quantidade de palmito bruto extraído é de apenas 1,76 tonelada/hectare/ano, ou seja, 9% da biomassa produzida. Pouco tem sido feito na transformação ou aproveitamento destes resíduos, que totalizam 70% da produção final e constituem um problema ambiental.

[015]. Estima-se que a produção de resíduos agroindustriais no Brasil é em torno de 250 milhões de toneladas/ano, os quais são compostos de celulose (20 a 60 %), hemicelulose (20 a 30 %) e lignina (15 a 30 %), variando a concentração de acordo com a matéria-prima.

[016]. Além de comprometer o meio ambiente, a não utilização de subprodutos representa uma grande perda de biomassa que poderia ser empregada na obtenção de produtos de alto valor.

Atualmente, há uma tendência global de usar de forma eficiente todos os recursos naturais. A produção sustentável de alimentos e a valorização dos resíduos são questões que cada vez mais serão consideradas pelas agroindústrias.

[017]. Quando se consegue promover o aproveitamento de resíduos de alto valor celulósico como as bainhas externas de pupunha, que apresentam aproximadamente 60% do seu peso em porções celulósicas, gerando produtos com alto valor agregado como as porções de celulose em escala nanométrica se utilizando de uma tecnologia de produção simples e facilmente reproduzível como a desfibrilação mecânica, o problema gerado pelo depósito da grande quantidade destes resíduos no meio ambiente é resolvido, gerando ainda um aumento da lucratividade para o produtor e para a indústria beneficiadora.

[018]. Nanoestruturas fibrilares de celulose possuem baixo custo, são ambientalmente corretas e exibem características mecânicas excepcionais, o que as tornam uma das mais atraentes classes de materiais para elaboração de nanomateriais, sendo uma excelente maneira de se agregar valor à subprodutos e rejeitos da agroindústria.

#### Descrição da abordagem do problema técnico

[019]. Constata-se que as atividades associadas à produção e industrialização do palmito têm como consequência a geração de grandes quantidades de resíduos, o que pode representar um problema para meio o ambiente, já que a matéria orgânica não utilizada, se incorporada ao solo, promove um processo de humificação, atividade microbiana que provoca temporariamente uma deficiência de nitrogênio no solo, por seu consumo pelos microrganismos decompositores. Desta forma, estes resíduos deveriam ser tratados adequadamente a fim de reduzir os problemas ambientais

e contribuir para o desenvolvimento sustentável das regiões produtoras. Iniciativas no sentido de tratar e/ou aproveitar os resíduos tornam-se essenciais para minimizar problemas ambientais e de saúde pública, bem como para gerar fontes alternativas de renda contribuindo assim, para o desenvolvimento sustentável.

[020]. A crescente preocupação com o meio ambiente, verificada ao longo dos últimos anos, tem servido de base para que sociedades e organizações questionem os modelos de exploração dos recursos naturais, abordando não somente a intensidade como são explorados, como também as consequências ambientais decorrentes de sua utilização.

[021]. Assim, diversas maneiras têm sido buscadas, não só para reduzir a intensidade de exploração dos recursos naturais, mas também com foco na reutilização dos subprodutos gerados nos diversos processos das industriais.

[022]. As bainhas externas descartadas após a extração dos toletes de palmito, são resíduos lignocelulósicos, geralmente caracterizados por sua baixa solubilidade e degradabilidade, necessitando ser reduzido em partículas muito finas para potencialização de seu tratamento. Sua degradabilidade é determinada pela relação entre a celulose, a hemicelulose e a lignina.

[023]. Este resíduo agroecológico, composto por material vegetal lignocelulósico, pode ser considerado um produto florestal não-madeireiro e após tratamentos químicos e mecânicos pode ser utilizado como fonte renovável para a obtenção de nanofibrilas de celulose.

Estas estruturas estão sendo inesgotavelmente estudadas e têm mostrado potencial inovação na formulação de compósitos como reforço físico, mas também na formulação de papel, alimentos, cosméticos, utilização em áreas médicas e também automobilísticas, aéreas e navais.

[024]. A presente proposta compreende na utilização de um composto sem valor comercial e que gera um dano ao meio ambiente quando não corretamente descartado à um produto com alto valor agregado e elevado interesse tecnológico, sendo uma alternativa viável para a disposição dos resíduos gerados durante o corte das palmeiras para extração do palmito.

#### Descrição detalhada da Invenção

[025]. A obtenção de nanofibrilas de celulose a partir das bainhas externas da palmeira *Bactris gasipae* é viabilizada a partir da desfibrilação mecânica de soluções de fibras branqueadas e desintegradas.

[026]. O branqueamento das fibras se deu por tratamento químico a temperatura e pH controlados.

[027]. As bainhas previamente cortadas e com teor de umidade aproximado de 8% foram tratadas hidratadas em água, a uma consistência de 10%, ficando em contato por 24 horas a temperatura ambiente, favorecendo assim a separação mecânica das fibras.

[028]. A solução de cavacos e água foi refinada em moinho, ocorrendo assim o processo mecânico de desintegração das fibras com o objetivo de promover a individualização das mesmas, favorecendo a ação posterior do agente branqueador.

[029]. O processo de deslignificação ou branqueamento foi adaptado de Wise et al. (1946). Para cada 10 g de polpa foi usado 1,5 g de clorito de sódio (NaClO<sub>2</sub>) a 80% e 10 gotas de ácido acético glacial em 160 ml de água destilada. O material foi mantido à 80°C durante 1 hora. Foram realizadas três etapas de deslignificação, sendo que em cada intervalo a polpa foi lavada com água em abundância a fim de eliminar possíveis resíduos de NaClO<sub>2</sub>.

[030]. Ao fim do último passo de branqueamento, as fibras foram lavadas, centrifugadas para retirada do excesso de água e então armazenadas.

[031]. A partir das fibras deslignificadas foi possível a obtenção de uma suspensão de nanofibrilas de celulose em água a partir da desfibrilação mecânica das fibras em moinho tipo coloidal.

[032]. As condições que possibilitaram a obtenção de nanofibrilas foram: velocidade de rotação de 1500 rpm, abertura entre as pedras entre 0,1 e 0,5 mm, consistência das soluções de fibras/água entre 0,1 e 4% (das fibras absolutamente secas) e número de passes entre 2 e 40.

[033]. Ao término do processo, foram obtidas suspensões de nanofibrilas de celulose com aspecto de gel. Todas as condições citadas acima, possibilitaram a obtenção de características nanométricas confirmadas através de microscopia de transmissão eletrônica, com fibras com diâmetros nanométricos e comprimentos micrométricos.

#### Descrição da Figura

[034]. Fluxograma do processo de obtenção de nanofibrilas de celulose a partir da desintegração mecânica de resíduos de corte da pupunheira (*Bactris gasipaes*):

01: Corte em formato de cavacos dos resíduos de bainha externa da pupunheira (*Bactris gasipaes*)

02: Secagem dos cavacos a 40°C/48h (teor de umidade médio de 8%)

03: Hidratação dos cavacos (10% cavacos) em água por 24 horas

04: Refino em moinho

05: Deslignificação das fibras (processo repetido por 3 vezes)

06: Solução de fibras branqueadas em água (consistência entre 0,5 e 2%)

07: Produção de nanofibrilas por desfibrilação mecânica em moinho Super Masscolloider (MKCA6-3; Masuko Sangyo Co., Ltda.). (Velocidade de rotação de 1500 rpm; abertura entre as pedras entre 0,1 e 0,5 mm; número de passes entre 2 e 20).

#### Referências bibliográficas

[035]. WISE, L. E.; MURPHY, M.; D'ADDIECO, A.A. Chlorite holocellulose, its fractionation and bearing on summative wood analysis and on studies on the hemicelluloses. Paper Trade Journal, v.122, p.35-43,1946.

## REIVINDICAÇÕES

**1 – OBTENÇÃO DE NANOFIBRILAS DE CELULOSE A PARTIR DE RESÍDUOS DE CORTE DA PUPUNHEIRA, caracterizado pela** utilização das fibras advindas de resíduos lignocelulósicos agroindustriais do corte da pupunheira (*Bactris gasipae*) para a produção de nanocelulose.

**2 – PROCESSO DE OBTENÇÃO DE NANOFIBRILAS DE CELULOSE A PARTIR DE RESÍDUOS DE CORTE DA PUPUNHEIRA, caracterizado pelas seguintes etapas:**

- A) Branqueamento das fibras por tratamento químico com temperatura e pH controlados;
- B) Hidratação das bainhas da palmeira em água, a uma consistência de 10%, ficando em contato por 24 horas a temperatura ambiente;
- C) Refino solução de cavacos e água e desintegração das fibras em moinho coloidal;
- D) Deslignificação ou branqueamento com a aplicação de 1,5 g de clorito de sódio ( $\text{NaClO}_2$ ) a 80% e 10 gotas de ácido acético glacial em 160 ml de água destilada para cada 10g de polpa, mantendo o material à 80°C durante 1 hora;
- E) Lavagem das fibras e secagem por centrifugação
- F) Obtenção de suspensões de nanofibrilas de celulose com aspecto de gel ao final do processo.

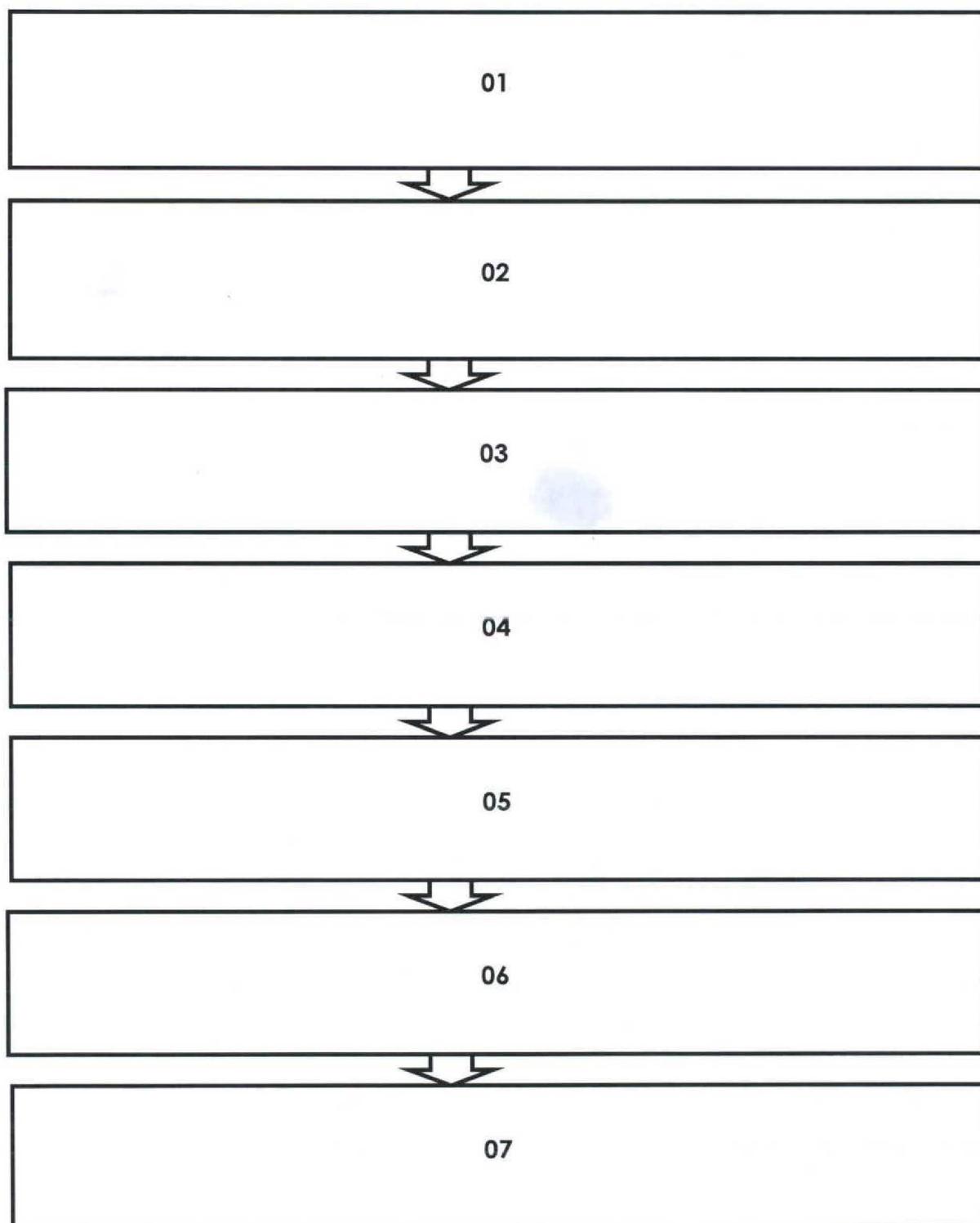
**3 – PROCESSO DE OBTENÇÃO DAS NANOFIBRILAS DE CELULOSE POR DESFIBRILAÇÃO MECÂNICA EM MOINHO COLOIDAL,** de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelas condições do processo de desfibrilação mecânica (item 3), que envolvem a velocidade de

rotação, que pode variar entre 500 e 1500 rpm; a distância entre as pedras do moinho que podem variar entre 0,1 a 5 mm; ao número de passes da solução pelo moinho, que pode variar entre 2 e 40 passes, bem como a consistência das fibras (0,1 e 4%).

**4 – NANOFIBRILAS DE CELULOSE POR DESFIBRILAÇÃO MECÂNICA EM MOINHO COLOIDAL**, caracterizada como produto obtido ao final do processo, denominado suspensão/solução/gel de nanofibrilas de celulose.

DESENHOS

Figura 1



**OBTENÇÃO DE NANOFIBRILAS DE CELULOSE A PARTIR DE RESÍDUOS DE  
CORTE DA PUPUNHEIRA (*Bactris gasipaes*)**

A utilização de resíduos agroindustriais lignocelulósicos, descartados durante a extração comercial do palmito pupunha, para a produção de nanofibrilas de celulose por processo mecânico de desfibrilação, se apresenta como uma alternativa viável ao destino dado a este resíduo e de adição de valor tecnológico, por meio da formação de um composto relacionado à nanotecnologia. Esta pesquisa pertence ao campo técnico de nanotecnologia, produção de nanocelulose. A partir das fibras da bainha externa da pupunheira, devidamente desintegradas e branqueadas, foram obtidas suspensões de nanofibrilas, com possível aplicação em várias áreas da ciência e tecnologia, desde o reforço físico para embalagens e compósitos até mesmo na formulação de medicamentos e alimentos. Pelo elevado potencial das nanopartículas obtidas, este processo permite a agregação de valor comercial a um resíduo que se acumula em grandes quantidades, gerando problemas aos produtores e beneficiadores do palmito, podendo se tornar um produto com maior valor comercial do que o próprio palmito processado.